I.

ÜBER α UND β CINENSÄURE.

II.

BENZYLIDENCAMPHOLSÄURE UND IHRE ABKÖMMLINGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED BLECHSCHMIDT

AUS SÄCKINGEN (BADEN).

BASEL

BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.

1917.

I.

ÜBER α UND β CINENSÄURE.

II.

BENZYLIDENCAMPHOLSÄURE UND IHRE ABKÖMMLINGE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED BLECHSCHMIDT

AUS SÄCKINGEN (BADEN).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL

BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.

1917.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 2. Juli 1917.

Prof. Dr. **M. Niedermann**
Dekan.

Meiner Frau gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547001_0061

I. Teil.

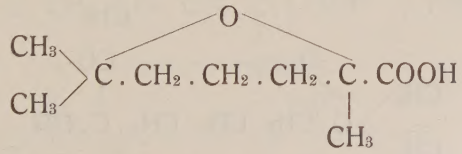
Über α und β Cinensäure.

Theoretischer Teil.

Bei Gelegenheit der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cineolsäure fanden *Rupe* und *Ronus*[1]) eine flüssige, mit der festen Cinensäure isomere Säure, welche sie als β-Cinensäure bezeichneten und die als stereoisomer mit der α-Säure betrachtet wurde. Dieselben Autoren fanden auch, dass die feste α-Cinensäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in die flüssige β-Cinensäure übergeht. Später hat dann, auf Veranlassung von Professor *Rupe, H. Altenburg* eine genaue Untersuchung der β-Cinensäure durchgeführt; es wurde die flüssige Säure möglichst rein darzustellen versucht; ferner konnte *Altenburg*[2]) zeigen, dass, wie schon von *Rupe* und *Ronus* vermutet, die beiden Säuren mit Bromwasserstoff dasselbe Bromderivat liefern.

Es musste also angenommen werden, dass in der Tat Stereoïsomerie vorlag, da beide Isomere dasselbe Umwandlungsprodukt lieferten. Obgleich dieser Fall von Stereoïsomerie auch in dem Lehrbuch der Stereochemie von *A. Werner*[3]) aufgenommen wurde, so konnte er doch bei einer neuen Prüfung nicht standhalten; denn von der jetzt als sicher geltenden Formel der Cinensäure lassen sich nur schwierig zwei stereoïsomere Formen ableiten.

Wie sich leicht feststellen lässt, an einem Modell, befindet sich in diesem Sechsring die Carboxylgruppe immer einer Methylgruppe gegenüber:



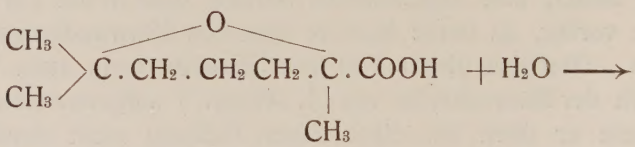
[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 34 pg. 2159. 1901.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. 41 pg. 3952. 1908.
[3]) A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie 1914. pag. 66.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. *Rupe* unternahm ich es deshalb, diese Arbeit noch einmal durchzuprüfen.

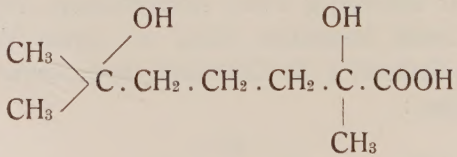
Es handelte sich zunächst um ein genaues Studium der Umlagerung der α-Säure in die β-Säure, und dann um eine möglichst kritische Darstellung der β-Säure.

Da die α-Säure nach dem Verfahren von *Rupe* und *Liechtenhan*[1]) leicht synthetisch aus dem käuflichen Methylheptenon dargestellt werden kann, so gingen wir von dieser Säure aus. Ich bestimmte genau die beste Methode zur Umlagerung (Konzentration der Schwefelsäure, Zeit des Erhitzens) und überzeugte mich, dass die von *Altenburg* gefundene Methode zur Trennung der β-Säure von unveränderter α-Säure tatsächlich sehr brauchbar ist. Ueberdies wurde, was *Altenburg* unterlassen hatte, die rohe Säure mit Kal. permanganat weitgehend gereinigt.

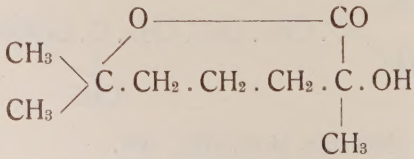
Was nun die Konstitution der isomeren Säure betrifft, so war hier eine Möglichkeit ins Auge zu fassen, die bisher noch nicht berücksichtigt worden war: die flüssige β-Cinensäure könnte ein Oxylakton sein einer Dioxysäure, die nach folgender Gleichung hätte entstehen können:



α-Cinensäure



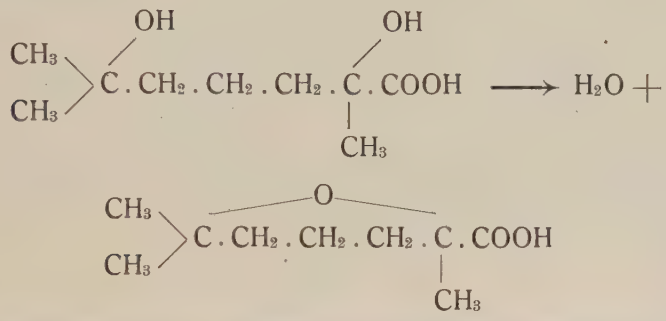
Cinogensäure



[1]) Dissertation Basel 1907. Org. Abt. des Labor. der Universität.

Ein solches Oxylakton einer ε-Oxysäure hätte wohl die Eigenschaften einer Säure besitzen können, es hätte natürlich leicht mit Alkalien und Alkalicarbonaten reagiert.

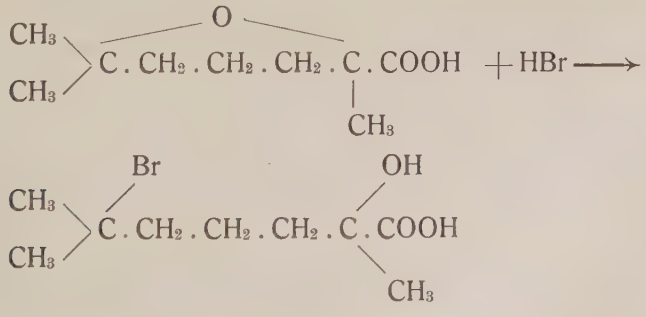
Dabei wäre intermediär die sog. Cinogensäure entstanden, die von *Rupe* und *Ronus* schon genau untersucht worden ist. Diese Säure gibt zwar bei der Destillation unter Wasserabspaltung die Cinensäure:



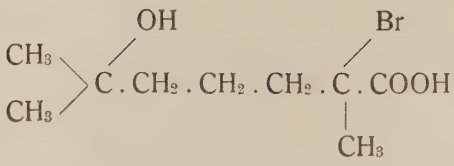
und kein Lakton; die Bildung eines solchen schien also nicht sehr wahrscheinlich zu sein, immerhin musste die Frage diskutiert werden. Das konnte geschehen durch eine möglichst genaue Analyse verschiedener Salze der β-Säure.

Die Analyse des Silber- und Magnesiumsalzes stimmte aber genau auf die Formel einer Cinensäure und nicht auf die einer Dioxysäure; die Unterschiede waren gross genug, um das mit aller Schärfe feststellen zu können.

Dann wurde eingehend geprüft, ob beim Einwirken von Bromwasserstoff auf die α- und β-Cinensäure wirklich das gleiche Monobromid entstand.



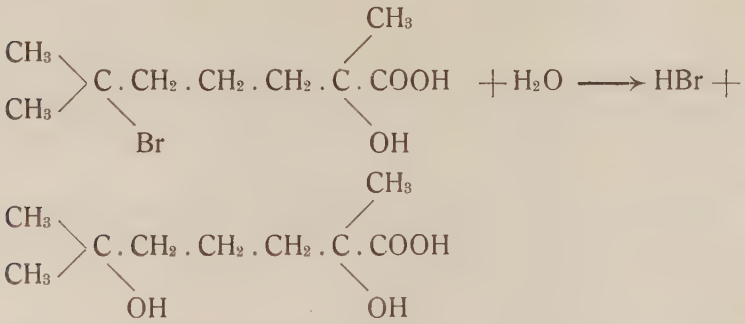
oder:



Das ist in der Tat der Fall, doch liess sich sicher jetzt ein Unterschied im Verhalten der beiden Säuren feststellen.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf die β-Säure verläuft entschieden leichter und glatter als auf die α-Säure. Dieses aber war der einzige Unterschied, den wir nachweisen konnten.

Wie schon *Rupe* und *Ronus,* und später *Altenburg* gezeigt hat, lässt sich durch Kochen dieses Bromids mit Wasser bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat die Oxysäure (Cinogensäure) erhalten.



Wir haben also eine Umwandlung der β-Cinensäure in die α-Säure, da ja diese Dioxysäure beim Destillieren im Vacuum unter Wasserabspaltung die feste α-Cinensäure liefert.

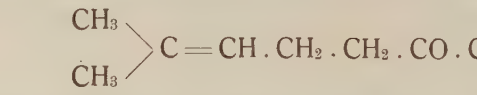
Der Schluss dieser Arbeit hätte dann noch die genaue Feststellung der Konstitution des Bromids bilden sollen; es hätte ferner aus diesem Bromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine ungesättigte Säure dargestellt werden sollen. Leider konnten diese Arbeiten nicht mehr ausgeführt werden, da es in Folge des Krieges nicht mehr möglich war das nötige Ausgangsmaterial, das Methylheptenon, zu beschaffen.

Was nun die Isomerie der beiden Säuren betrifft, so ist diese Frage durch meine Arbeit noch nicht beantwortet worden.

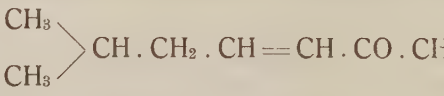
Es liegt nahe an die Isomerie der Dialkylbernsteinsäure zu denken, die ja auch in zwei isomeren Formen auftreten können, z. B.

$CH_3 . CH . COOH$
$\quad\quad\quad

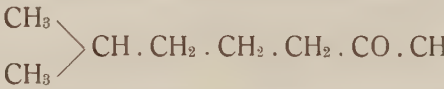
Das natürliche Methylheptenon besitzt die Formel:



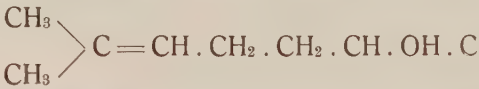
während das synthetisch dargestellte folgende Formel besitzt:



Beide geben nach *Sabatier* und *Senderens* reduziert gesättigte Verbindungen, das sogenannte Methylheptanon:

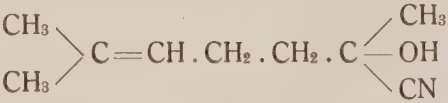


Da das natürliche Methylheptenon seine doppelte Bindung nicht in $\alpha\,\beta$-Stellung zur CO-Gruppe, sondern um ein oder mehrere CH_2-Gruppen entfernt besitzt, so wird bei der Reduktion (mit Alkohol und Natrium) das Carbonyl angegriffen, und die doppelte Bindung bleibt intakt; es entsteht das Methylheptenol:



Meine Prüfung auf natürliches Methylheptenon geschah mit Semicarbacid-Chlorhydrat. [1])

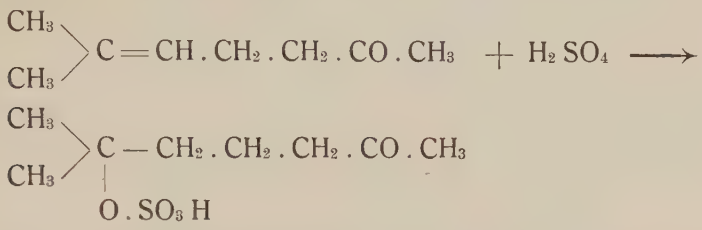
Mit wasserfreier Blausäure reagiert Methylheptenon nicht in dem Sinne, dass man zu einer Oxysäure, und dann daraus direkt zur Cinensäure gelangt; was ja als am nächsten liegend anzunehmen wäre:



sondern man erhält ein Oel, das beim Kochen mit Na OH oder alkoholischem Kali nur sehr geringe Mengen Cinensäure liefert; beim Versuche aber das Nitril herauszudestillieren, wird stets unverändertes Keton quantitativ regeneriert.

[1]) Methylheptenon (als Abbau oder Aufbauprodukt der Pflanze) Berichte d. d. chem. Ges. (Tiemann u. Krüger) 28. II. 2115/1895, Tiemann u. Semmler 28. II. 2126/1895.

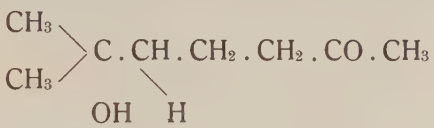
Lässt man aber auf Methylheptenon Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen einwirken, so addiert dasselbe nach Art der Olefine Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure, die jedoch nicht isoliert werden konnte:



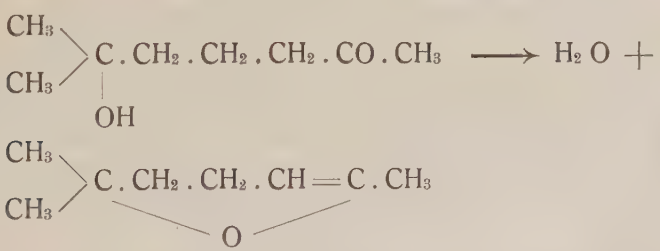
Beim vorsichtigen Neutralisieren dieser Sulfosäure mit Natronlauge entsteht Methylheptanonol, ein Ketoalkohol, indem sich aus 1 Mol. Sulfosäure und zwei Mol. Natronlauge neben Na_2SO_4 und H_2O ein:

β Oxy-ξ Keto-β Methyl-heptan (Ketoalkohol)

bildet:



Bei nicht richtiger Sulfurierung, oder auch, wenn bei der Neutralisierung nicht richtig gekühlt wird, entsteht aber gar kein Ketoalkohol, sondern unter Wasserabspaltung, ein cyklisches Oxyd, das *Verley*[1]) bei seinen Versuchen hauptsächlich erhielt;

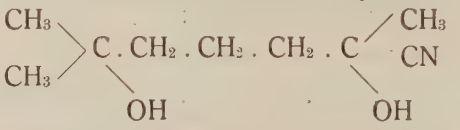


Hält man die Versuchsbedingungen genau ein (vide prakt. Teil pag. 21), so bekommt man gute Ausbeuten an Ketoalkohol.

[1]) Verley Bul. soc. chim. (3) 17. 184 (1897).

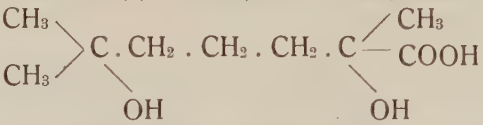
Lässt man auf diesen Ketoalkohol wasserfreie Blausäure einwirken, so sollte nun durch Anlagerung entstehen:

1) ein Nitril und zwar das einer Dioxysäure:



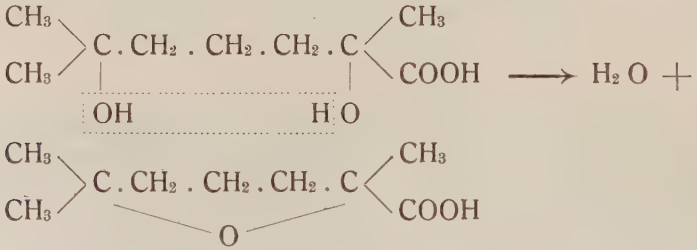
(Die Analyse zeigte aber, dass direkt das Nitril der Cinensäure entsteht; vide unten).

2) durch Verseifen (+ 2HOH) eine Dioxysäure:

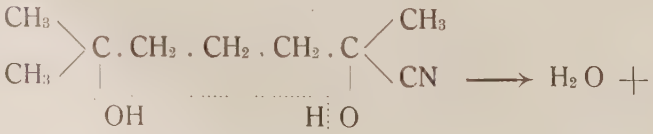


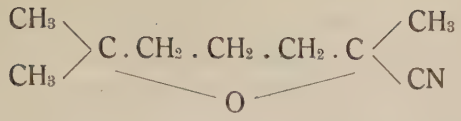
(Diese Dioxysäure wurde später gefunden, und sowohl aus der bromierten β-Cinensäure, wie auch aus der Cineolsäure isoliert und: Cinogensäure genannt (vide prakt. Teil pg. 33).

3) durch Wasserabspaltung dieser Dioxysäure die Cinensäure selbst:

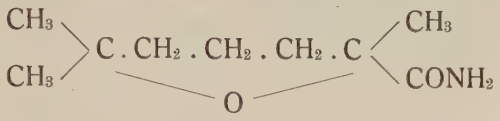


In Wirklichkeit entsteht aber aus dem Ketoalkohol mit Blausäure direkt das Nitril der Cinensäure, wie dies die Analyse bestätigt; denn die Neigung zur Ringbildung mit einem verbleibenden und dann als Brückensauerstoffatom dienenden Hydroxylsauerstoff ist so gross, dass sich sofort, wohl auch durch die günstige Lage der beiden Hydroxyle bedingt, Wasser abspaltet, und sich unter Ringschluss direkt obiges Nitril bildet:

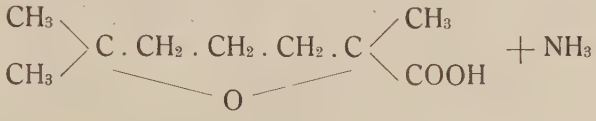




Dieses Nitril dann verseift gibt zunächst Cinensäureamid:



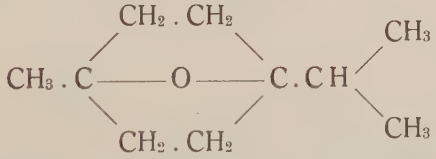
und endlich Cinensäure selbst:



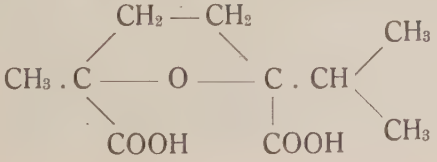
Konstitution der Säure.

Während bei der Erstlingsdarstellung der α-Cinensäure und ihrer Entstehung aus der Cineolsäure die Konstitution der Säure keineswegs sichergestellt war, ist diese jetzt durch die Synthese aus Methylheptenon völlig einwandfrei festgestellt und ausserdem damit die des Cineols und der Cineolsäure.

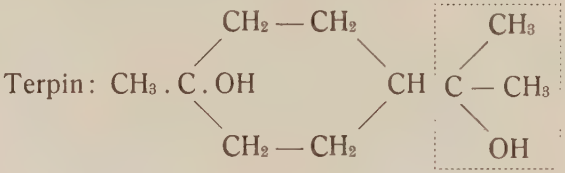
Ferner wird durch die Synthese bestätigt, dass die seinerzeit von *Wallach* für das Cineol und dessen Oxydationsprodukt die Cineolsäure umgeänderten Formeln die richtigen sein müssen. Dem Cineol war von *Wallach* anfänglich folgende Formel gegeben:

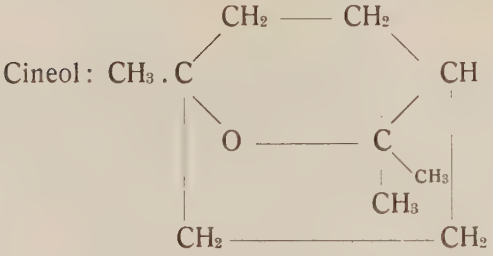


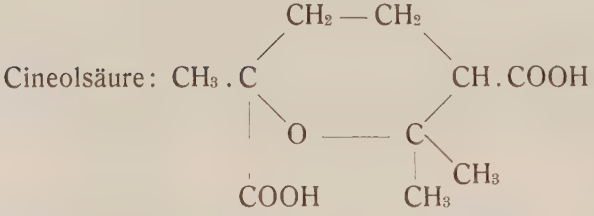
und daraus folgernd für Cineolsäure, die leicht durch Oxydation mit Kal. permanganat aus Cineol neben Oxalsäure, Essigsäure und Kohlenoxyd entsteht, folgende Formel:



Da nun das Cineol in sehr naher Beziehung zum Terpin, Terpineol steht; (z. B. geht Terpinhydrat mit Säure gekocht zum Teil in Cineol über — Terpineol liefert mit Phosphorsäure oder mit Essigsäure auch teilweise Cineol; und da festgestellt, dass diese ein Hydroxyl in der Isopropylgruppe besitzen) so änderte *Wallach* dem Terpin gemäss auch die Formel für das Cineol resp. die Cineolsäure in folgende um:



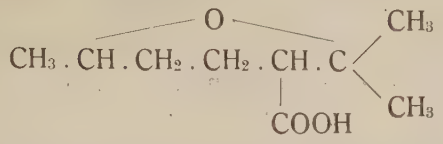




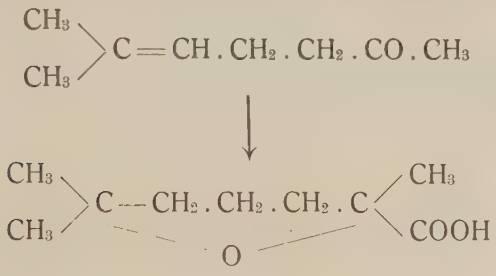
Indem die Cineolsäure mit Wasser bei höherer Temperatur erhitzt wurde (unter Druck), entstand ein Gemenge der verschiedensten Abbauprodukte; Säuren, die sich in einen in Aether leicht und einen darin schwer löslichen Teil trennen liessen.

In dem in Aether leicht löslichen Teil befanden sich zwei Säuren. Die kristallisierende davon, die Cinensäure, ist gegen Kal. permanganat, Phenylhydrazin und Semicarbacid beständig, so dass anzunehmen ist, dass der Cineolring hier intakt geblieben ist und sie eine Cineolsäure darstellt minus ein Mol. CO_2.

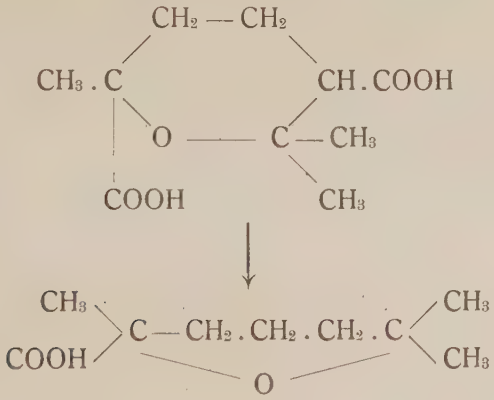
Anfangs wurde die folgende Formel bevorzugt:



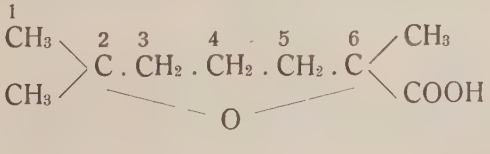
Die Synthese der Cinensäure aus Methylheptenon:



die mit der aus der Cineolsäure erhaltenen:



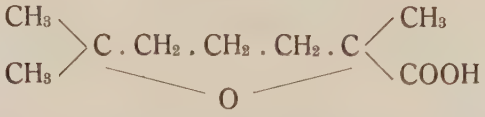
durchaus identisch ist, bestätigt zweifellos die Annahme, dass eben die Carboxylgruppe am C Atom 6 stehen muss, als die richtige, und für die Cinensäure nur diese Formel gelten kann:



wodurch der Beweis der Konstitution dieser Verbindung erbracht ist; zugleich aber, wie schon erwähnt, die s. Z. von *Wallach* in Uebereinstimmung mit Terpin gemachten Abänderungen für Cineol und dessen Abkömmlinge notwendige waren.

Die Cinensäure ist sehr beständig; sie reagiert weder mit Kal. permanganat (vide pg. 16) aber auch nicht mit Natriumamalgam, Phosphorsäure. Versuche, sie mit wässrigem oder spirituösem gesättigtem Ammoniak unter Druck erhitzt um event. den Ring zu sprengen und dadurch zu neuen stickstoffhaltigen Spaltungsprodukten zu gelangen, schlugen fehl.

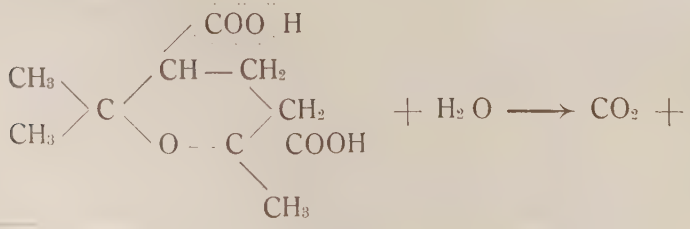
β-Cinensäure.



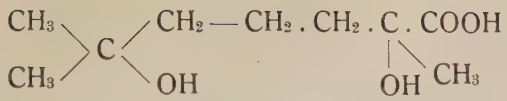
Bei der Behandlung der Cineolsäure durch Erhitzen mit Wasser auf 160° unter Druck konnten *Rupe* und *Ronus* [1]) aus dem in Aether schwerlöslichen Anteile der Spaltungsprodukte obiger Säure hauptsächlich wieder zwei Säuren erhalten. Eine gegen Permanganat sehr beständige Dioxysäure, neben einer der α-Cinensäure isomeren Säure die β-Cinensäure.

Es gelang auch später obige Dioxysäure, „Cinogensäure" genannt, wie sie schon der Theorie nach bei der Synthese der α-Cinensäure (vide pag. 14) hätte entstehen sollen, sowohl aus der α- wie aus der β-Cinensäure über ihre Bromderivate zu erhalten.

Die Entstehung der Dioxysäure aus der Cineolsäure verläuft nach folgender Formel:



[1]) Rupe und Ronus Ber. d. d. chem. Ges. 34/2195. 1901.

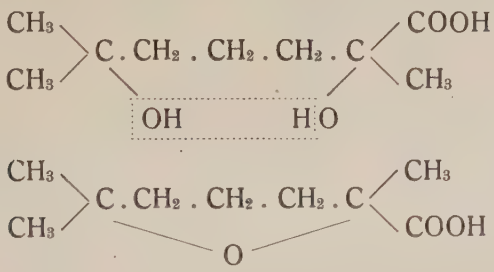


Dioxy 2. 6. Methyl 2. Heptansäure 6.
Cinogensäure.

Eine OH-Gruppe befindet sich hier also in der ε-Stellung zur verbleibenden Carboxylgruppe; eine Lactonbildung findet nicht statt und war auch nicht zu erreichen.

Die Stellung der Carboxylgruppe zur Hydroxylgruppe ist sehr entfernt, also ungünstig zur Wasserabspaltung unter sich, während die der beiden Hydroxyle aber, als sich sehr genähert, eine günstige zur Wasserabspaltung ist.

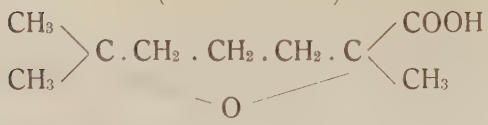
In der Tat kann auch durch relativ einfache Behandlung, Destillation unter vermindertem Druck, diese Wasserabspaltung erzielt werden, und man gelangt so von einer Säure noch mit offener Kette zur Cinensäure, einer Säure mit Ringschluss:



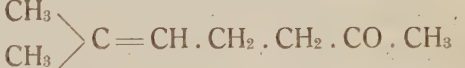
Experimenteller Teil.

I. Synthese der α-Cinensäure.[1]

(labilere Form)



Ausgangsmaterialien:

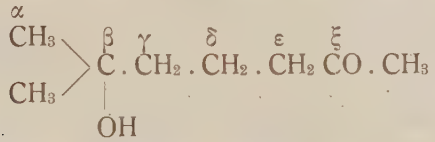
Natürliches Methylheptenon 

und

Reine Schwefelsäure 37 % (d 1,282).

1. Darstellung des Ketoalkohols (Methylheptanonol)

(ein: β Oxy. ξ Keto. β methyl-heptan)



In eine geräumige Flasche wurden 50 gr frisch destilliertes Methylheptenon (Sdpt. 173°) mit der zehnfachen Menge reiner Schwefelsäure von 37 % gut verschlossen auf der Schüttelmaschine geschüttelt; und zwar so lange, bis eben kein auf der Oberfläche der Flüssigkeit mehr schwimmendes Oel (möglichst mit Lupe betrachtet), zu sehen war.

Eine bestimmte Zeit über die Dauer des Schüttelns ist nicht anzugeben, da diese sehr von der Aussentemperatur abhängt. Sicher ist, gerade hier den richtigen Moment zu fassen, um eine gute Ausbeute zu erhalten, ja um überhaupt zum richtigen Endprodukt zu gelangen. Unzählige Versuche ergaben als bestes Kriterium das eben Verschwinden des Oeles. Ein zu langes Schütteln ist schädlich, da ganz andere Körper entstehen; vielleicht durch die stärkere Sulfurierung Polymerisationsprodukte.

Ein Versuch, bei welchem über Nacht geschüttelt wurde, brachte mir ganz andere Endresultate. Zunächst entstanden zwei

[1]) vide auch Rupe u. s. Schüler Ber. d. d. ch. Ges. 38. 1502/1905, 40. 3952/1908. Rupe und Liechtenhan, Dissertation, Basel 1907.

nicht mischbare Flüssigkeitsschichten und bei der späteren Vacuumdestillation ein zähes, gelbes Oel vom Sdpt. 217°—222° bei 15 mm Druck übergehend.

Im Durchschnitt habe ich im Sommer 5, im Winter ca. 8 Stunden lang als Optimum bei der wiederholten Darstellung dieses Präparates mit der Maschine geschüttelt.

Die anfänglich etwas trübe Flüssigkeit rötet sich bald und nimmt ganz anderen Geruch an. Ist alles Oel grösstenteils verschwunden, filtriert man die sauer reagierende Flüssigkeit durch ein zuvor mit Wasser befeuchtetes Filter. Dabei darf nur wenig Oel zurückbleiben. Das in einem geräumigen Stutzen aufgefangene Filtrat kühlt man gut in Eis und gibt stets bei der nunmehr folgenden Neutralisation (zwei Tropfen Phenolphtaleïn als Indikator) kleine Stückchen Eis dazu; hält durch Turbinenrührwerk in Bewegung und tropft aus einem Tropftrichter ca. 350 ccm 28%iger Natronlauge bis zur deutlichen Alkalität langsam dazu. Hierbei soll die Temperatur, welche durch Einhängen eines Thermometers stets zu prüfen ist, nicht zu stark erhöht werden, + 8° Maximum.

Steigt die Temperatur über 20°, so spaltet sich aus dem Ketoalkohol Wasser ab, und man erhält das schon von *Verley* beschriebene und von ihm meist erhaltene cyclische Oxyd (vide theor. Teil pg. 13).

Während der Neutralisation scheidet sich an der Oberfläche ein gelbes Oel ab.

Die so erhaltene schwachalkalische Lösung wurde im Aetherextraktionsapparat bis zur vollständigen Erschöpfung extrahiert. Der Aetherauszug wurde über frischgeglühtem Mag. sulfat getrocknet, filtriert und der Aether abgeblasen. Den zurückbleibenden rohen Ketoalkohol destilliert man im Vacuum; er geht über bei 10 mm Druck und 110°; bei 14 mm Druck und 113°; er stellt ein farbloses, dickliches Oel von aromatischem Geruch dar.

50 gr Methylheptenon lieferten im Durchschnitt 46 gr Ketoalkohol oder ca. 48 gr nicht destilliertes Rohprodukt.

Zu erwähnen ist: Anfänglich wurden rohe Schwefelsäure und nicht von der angegebenen Stärke verwendet, ferner kein frischdestilliertes Methylheptenon; man bekam aber so nur geringe Ausbeuten an Ketoalkohol oft auch nur oben genanntes cyctische

Oxyd; da sich bei der Vacuumdestillation Wasser abspaltete; dieses destilliert bei 127°—129° und gew. Druck.

Die Ausgangsmaterialien wurden deshalb eingehend geprüft; an Stelle roher Schwefelsäure reine verwendet; die Stärke derselben für den günstigsten Reaktionsverlauf und die bestmöglichste Ausbeute ausprobiert und auch das bezogene Methylheptenon untersucht, ob es event. kein synthetisches und von ganz anderer Konstitution sei. Natürliches Methylheptenon, wie es durch Destillation aus verschiedenen aetherische Oele enthaltenden Früchten gewonnen wird, besitzt obige Formel, während synthetisch dargestelltes folgende angenommene Formel hat: $(CH_3)_2\ CH\ .\ CH_2\ .\ CH = CH\ .\ CO\ .\ CH_3$.

Ferner ist noch zu erwähnen, dass bei der Vacuumdestillation des Ketoalkohols des öfteren im Dreiweghahn an den Wänden schöne grosse Kristallschichten anschossen. *Verley* beschreibt auch schon, dass er den Ketoalkohol kristallinisch erhalten habe und gibt als dessen Schmpt. 68° an. Die Kristalle wurden gesammelt, ich fand aber deren Schmpt. mit 96°, nicht umkristallisiert.

Es wäre interessant, diese Kristalle weiterhin zu untersuchen, vorderhand war ihre Menge noch zu gering.

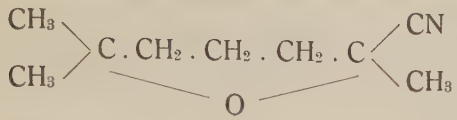
Prüfung des Methylheptenons durch Darstellung des Methylheptenon-Semicarbazon.[1])

0,9 gr Semicarbazidchlorhydrats werden in wenig Wasser gelöst; möglichst kalt, höchstens durch kurzes Einhalten in ein Wasserbad, filtriert und mit igr Methylheptenon unter Schütteln mit Zugabe von etwas Alkohol bis zur klaren Lösung zusammengebracht. Dann gibt man 0,8 gr Kaliumacetat hinzu, worauf sich Chlorkalium abscheidet. Ein längeres Stehenlassen bis zur Auskristallisation des Semicarbazon war nicht nötig, da das Ganze sofort zu einer dicken Kristallmasse im Reagensglas erstarrte.

Das abgenutschte, gewaschene und getrocknete Semicarbazon zeigte den richtigen Schmpt. von 136°, während das des synthetischen Methylheptenons einen niedereren Schmpt. von nur 113° hätte.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28. II. 2125.

2. Darstellung des Nitrils der α-Cinensäure.



Ausgangsmaterial: Ketoalkohol
und: Wasserfreie Blausäure.

Die Darstellung von wasserfreier Blausäure geschah zuerst aus Cyankali (98%) und Oxalsäure, später aus Ferrocyankalium mit verd. Schwefelsäure. In Anlage der Apparatur stützte ich mich auf frühere Angaben[1]) mit einigen Abänderungen und Verbesserungen. Das Einschmelzen des Ketoalkohols (jeweils 50 gr) mit gleich viel wasserfreier Blausäure geschah in 150 ccm haltende Rundkolben mit engen und verlängerten Glasröhren (ca. 50 cm lang). Diese wurden ausschliesslich im Luftbade erhitzt und dazu in eine entsprechend hohe Blechbüchse gestellt, mit Drahtdreieck und Asbestplatte im Boden, um so erhöht zu stehen und gleichmässiger erwärmt zu werden. Der Deckel war durchlocht, um so als Stützpunkt für die Kolbenhälse und für ein Stangenthermometer zu dienen.

Die Temperatur betrug während 24-stündigem Erhitzen 60°. Unter den vielen Versuchen misslang nicht einer durch Verkohlung; in den meisten Kolben behielt der Inhalt seine hellgelbe anfängliche Farbe, höchstens dunkelte der Inhalt eines Kölbchens etwas nach.

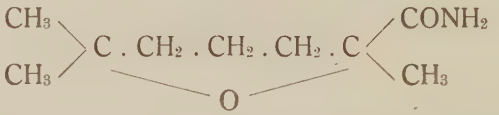
Nach dem Oeffnen der Kolben — es war nur minimaler Druck darin — wurde der Inhalt in ein entsprechendes Fraktionierkölbchen umgeleert und vermittelst der Saugpumpe Luft durchgezogen um die überschüssige Blausäure zu entfernen. Dabei entstand eine Trübung unter Wasserabspaltung. Das Ganze wurde hernach der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat in Aether aufgenommen, dieser über frisch geglühtem Magnes. sulfat getrocknet, filtriert, der Aether abdestilliert und im Vacuum destilliert.

Das Nitril geht bei 14 mm Druck und 77° über. Die Ausbeute betrug aus 50 gr Ketoalkohol 46 gr. reines Nitril. Es ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Nitrilgeruch.

[1]) Liechtenhan Dissertation Basel 1907.

Direkte Verseifung des Säurenitrils.

Um das Nitril zu verseifen wurde früher mit methylalkoholischem Kali gekocht, um zuerst das Amid darzustellen und dieses dann isoliert:



Erhitzt man aber das Nitril zu gleichen Teilen mit Wasser, Aethylalkohol und methylalkoholischem Kali (1 + 1) 12 Stunden am Rückflusskühler, so bemerkt man das Entweichen von Ammoniak; man nimmt öfters eine Probe, ob in Wasser klar löslich d. h. ob Verseifung eingetreten und verjagt dann, wenn dies der Fall, den Alkohol auf dem Wasserbad. Erkaltet fügt man verdünnte Salzsäure hinzu. Es scheidet sich so die Säure direkt an der Oberfläche als gelbes körniges Pulver ab.

Aus 12 gr Nitril erhielt ich 10 gr Säure. Sie wird am besten aus Petroläther umkristallisiert und hat den Schmpt. 84° und siedet bei 127—129,5° bei 14 mm Druck.

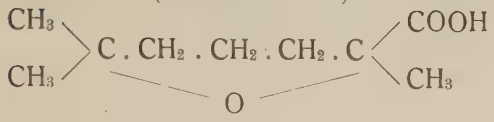
Behandlung der Säure mit Ammoniak in wässriger und spirituöser Lösung.

Um zu ermitteln, ob durch Einwirkung von Ammoniak eine Aminosäure dargestellt werden könne, machte ich den Versuch und löste je 5 gr der Säure in 15 ccm wässrigem gesättigtem Ammoniak einerseits und desgleichen mit gesättigtem weingeistigem Ammoniak anderseits in Bombenröhren auf.

Die zugeschmolzenen Röhren erhitzte ich während 3 Stunden im Ofen auf 130°. Nach dem Erkalten war beim Oeffnen der Röhren nur ganz geringer Druck vorhanden. Der Röhreninhalt ergab jedoch nur die Ammoniumsalze der Säure. Sie wurden mit Salzsäure versetzt um die Säure wieder zu gewinnen.

II. Synthesen der β-Cinensäure.

(stabilere Form)

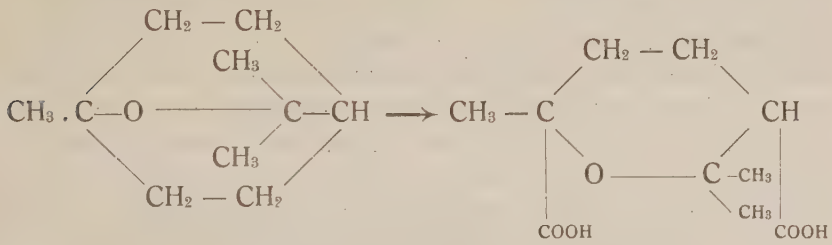


Ausgangsmaterialien:

a) Cineolsäure.
b) α-Cinensäure.

a) Aus Cineolsäure.

Bevor die Versuche angestellt wurden, welche direkt von der α-Säure auf möglichst einfache Weise zur β-Säure führen sollten, stellte ich mir eine möglichst reine Vergleichssäure aus mir zur Verfügung gestellten Cineolsäure her. Cineolsäure würde man erhalten aus Cineol (Eucalyptol) durch Oxydation mit Kalium permanganat[1])



20 gr fein gepulverte Cineolsäure wurden allmählig bis zur eben entstehenden vollständigen Lösung mit reiner 30 %iger Schwefelsäure (600 gr) heiss versetzt und am Rückflusskühler 5 Stunden lang gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt ätherte man unter Zugabe von Kochsalz vollständig aus; trocknete nach der Trennung im Scheidetrichter den Aether über Magnesiumsulfat, filtrierte und blies den Aether ab.

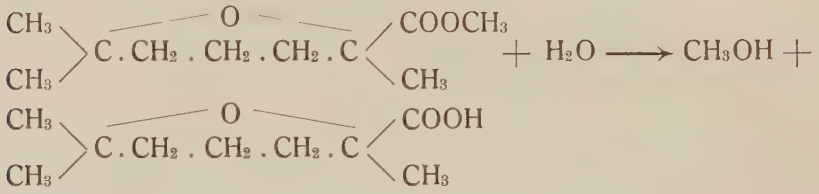
Der Rückstand der Vacuumdestillation unterworfen ergab die rohe Säure, die bei 124° und 10 mm Druck konstant überging. Die Ausbeute betrug 18 gr.

---

[1]) Ann. d. Chemie 291. 350.

Reinigung der rohen Säure.

Man reinigt die Säure zunächst am besten nach dem Verfahren von *Altenburg* durch Ueberführung in ihren Ester und dessen nachfolgende Verseifung.



30 gr rohe Säure löste man in überschüssigem Methylalkohol (100 ccm), der zuvor über Aetzkalk getrocknet und frisch destilliert war. In die wasserklare Lösung wurde durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung bis zur vollständigen Sättigung, was ca. 4 Stunden dauerte, eingeleitet. Das Einleitungsgefäss war gegen Luftfeuchtigkeit mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen. Nach sechsstündigem Stehen goss man den Ester auf Eis, extrahierte unter Zugabe von Kochsalz mit Aether bis zur vollständigen Erschöpfung, wusch die ätherische Esterlösung mit etwas Sodalösung aus, trocknete nach der Trennung den Aether über Magnesiumsulfat und unterwarf ihn der Vacuumdestillation in einem zweischenkligen Kolben (Claisenkolben). Dieser wurde so hergerichtet, dass der eine Schenkel mit der Fraktionsröhre um ca. 5 cm verlängert wurde und darein *Raschig*'sche Glasringe gegeben. Man erzielt so ein möglichst chlorfreies Destillationsprodukt, und während der Ester anfänglich noch ziemlich chlorhaltig war, so konnte schon nach einmaliger Destillation kein Chlor mehr nachgewiesen werden (vermittelst der *Beilstein*'schen Halogenprobe), um so deutlicher aber im Kolbenrückstand.

Die Destillation setzte bei 89° und 14—15 mm Druck ein und blieb bis zum Schlusse konstant. Die Ausbeute betrug an chlorfreiem Ester 24 gr.

Die Verseifung des Esters wurde mit verdünnter Natronlauge 50 gr (aus 1 Teil 28% NaOH und 2 Teilen Wasser) am Rückflusskühler durch einstündiges Kochen erreicht.

Die erkaltete Lösung säuerte man mit verdünnter Salzsäure stark an, extrahierte mit Aether, trocknete diesen über frischgeglühtem Magnes. sulfat, filtrierte, blies den Aether ab und destillierte im Vacuum. Die Säure ging über bei 127° und 12 mm Druck.

Da die Säure etwas gelblich war wurde sie nochmals destilliert. und man erhielt so eine vollständig wasserklare, sirupöse Säure. Die Ausbeute betrug 17 gr.

Eine Probe der Säure in alkalischer Lösung mit Kal. permanganat (4% Lösg.) versetzt, zeigte erst nach mehrstündigem Stehen eine Entfärbung; ich unterzog aber trotzdem die Säure noch dieser weiteren Reinigung; bisher wurde dieses Verfahren noch nicht benützt.

17 gr. der Säure löste ich kalt in überschüssiger Sodalösung (kalt gesättigt) auf, gab etwas Wasser dazu und so viel 4% Permanganatlösung in Intervallen, stets unter guter Kühlung mit Eis, dazu, bis eben eine deutliche, mehrere Minuten bleibende Rotfärbung eintrat.

Das überschüssige Permanganat zerstörte ich mit wenig Weingeist. Den Braunstein laugte ich durch dreimaliges Waschen unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit destilliertem Wasser aus. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, dann in Aether aufgenommen und wie üblich weiter behandelt.

Die Destillation im Vacuum war konstant bei 130° und 14 mm Druck. Die entstandene Säure war völlig farblos, blank und von dickflüssiger Beschaffenheit. Die Ausbeute betrug an reinster Säure 15 gr.

b) Durch direkte Umlagerung aus α-Säure.

Verschiedene Versuche anfänglich die α-Säure im Bombenrohr mit 10%iger reiner Schwefelsäure bei 160° innerhalb 3 Stunden zu erhitzen (2 gr Säure und 20 ccm 10% Schwefelsäure), zeigten, dass die Rohre leicht sprangen; gelang aber ein Versuch, so hatte sich dabei an der Oberfläche der Säure eine dunkle Oelschicht abgeschieden. Diese nahm ich in Aether auf, vertrieb den Aether wieder und gab 10% Natronlauge hinzu, verdünnte noch mit Wasser, filtrierte und füllte, nachdem ich zuvor mit Salzsäure

eine beinahe neutrale Salzlösung hergestellt hatte, mit Chlorcalcium aus. Das Calciumsalz löste ich in Wasser, es ist ca. 1 : 450 löslich, jedenfalls viel schwerer als das der α-Säure, filtrierte, engte ein und fällte schliesslich mit Salzsäure die Säure aus. Sie schwimmt als Oeltropfen an der Oberfläche. Ich nahm in Aether auf, behandelte wie üblich weiter und destillierte im Vacuum. Schmpt. 125° bei 10 mm Druck. Die Säure hob ich für spätere Versuchs- und Vergleichszwecke auf.

Nach verschiedenen Versuchen wurde später nach folgender, als die einfachste und sicher zum Ziele führender Vorschrift, verfahren, um direkt die α-Cinensäure in die β-Säure überzuführen.

30 gr fein gepulverte α-Säure werden 5 Stunden lang mit 30%iger reiner Schwefelsäure (750 ccm) am Rückflusskühler gekocht, dabei scheiden sich bald Oeltropfen ab.

Nach dem Erkalten wurde in Aether aufgenommen, der Aether über geglühtem Magnes. sulfat getrocknet, filtriert und der Aether abgeblasen. Der Rückstand in vacuo destilliert. Die Säure siedet bei 127° bis 128° unter 13 mm Druck. Die Ausbeute betrug 26 gr.

Die Umwandlung der α- in die β-Säure geht so glatt vor sich. Die Säure wird dann am besten, wie bereits beschrieben, über ihren Methylester hinweg, dessen Verseifung und anschliessende Behandlung mit Permanganat gereinigt. Bei der Analyse der Säure muss, der hygroskopischen Eigenschaften wegen, beim Abwiegen etc. etwas Sorgfalt beobachtet werden.

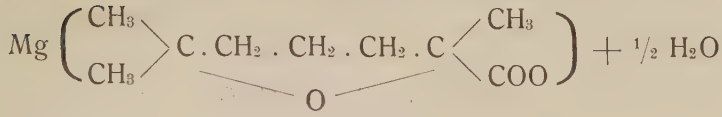
Zum Abwägen der Säure verwendete ich ein liegendes, längeres Wägegläschen mit eingeschliffenem Glasstopfen, in das hinein das Schiffchen mit der abzuwägenden Säure gebracht und dann so gewogen wurde. Die Analyse ergab dieselben Werte, wie die s. Z. sowohl aus der Cineolsäure hergestellte Säure als auch die für die α-Säure gefundenen.

1) 0,1882 gr Substanz gaben: 0,4334 CO_2 und 0,1541 gr H_2O
2) 0,1325 gr Substanz — 0,3050 CO_2 und 0,1101 gr H_2O

berechnet auf $C_9H_{16}O_3$ Mol. Gew. 172,13 % C
62,74 % C gefunden 1) 62,81 % und 2) 62,78 % C
9,37 % H — 1) 9,16 % und 2) 9,29 % H.

Darstellung einiger Salze der β-Cinensäure.

1) Magnesiumsalz $Mg\,(C_9H_{15}O_3)_2 . {}^1/_2\,H_2O$.



5 gr Säure wurden in ca. ½ l dest. Wasser suspendiert und mit Magnesiumcarbonat (10 gr) im Ueberschuss 2 Stunden lang gekocht, filtriert und der Rückstand jeweils 3 mal mit heissem Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bis zur Salzhautbildung eingedampft, dann bis zur Auskristallisation bei Seite gestellt, hernach abgesaugt und die Kristalle an der Luft getrocknet.

Die Bestimmung des Kristallwassergehaltes von dem Salze geschah durch Trocknen der verriebenen Kristalle bei 110° bis zum konstanten Gewichte. Das Salz verlor dabei ½ Mol. Wasser. Anwendung höherer Temperatur war ohne Zersetzung des Salzes nicht möglich.

Die Analyse ergab folgenden Wert:

0,3852 gr Substanz verloren 0,0086 gr H_2O bis zum konstanten Gewicht.

Berechnet auf $Mg\,(C_9H_{15}O_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O$ gibt 2,39 % H_2O
Mol. Gew. 375,56 gefunden 2,23 % H_2O.

Die Verbrennung des lufttrockenen Salzes im Platinschiffchen ausgeführt ergab von:

0,0916 gr Substanz: 0,1934 CO_2 und 0,0675 gr H_2O.
Berechnet auf $Mg\,(C_9H_{15}O_3)_2 + {}^1/_2\,H_2O$ Mol. Gew. 375,56
57,51 % C gefunden 57,58 % C und
8,32 % H — 8,24 % H.

Die Mg Bestimmung geschah durch Glühen als MgO; man erhitzte dazu anfänglich sehr vorsichtig und langsam im Porzellantiegel an, steigerte allmählich die Temperatur, um dann zuletzt unter voller Flamme eines Teclubrenners zu glühen.

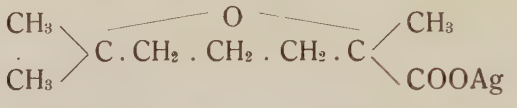
Die Analyse lieferte folgenden Wert:

0,5688 gr Substanz gaben 0,0617 MgO.

Berechnet auf Mg $(C_9H_{15}O_3)_2 + {}^1/_2\ H_2O$ Mol. Gew. 375,56
6,47 % Mg gefunden 6,54 %.

Das Magnesiumsalz der α-Cinensäure enthält 2 Mol. Kristallwasser, vergl. *Rupe* und *Ronus* Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2199 (1901).

Silbersalz Ag $(C_9H_{15}O_3)$.



2 gr Säure wurden in ca. ½ l Wasser suspendiert und mit 10 % chemisch reiner Natronlauge, dargestellt aus Natrium causticum e-Natrio, unter Zuhilfenahme von 2 gtts Phenolphtalün, genau neutralisiert. (Event. mit Salpetersäure, die zuvor auf Halogen geprüft, zurücktitriert.)

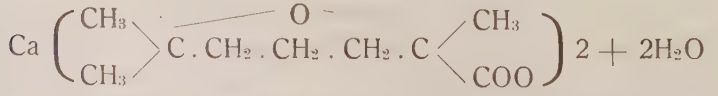
Alle weiteren Operationen wurden möglichst unter Fernehalten von Licht ausgeführt. Die klare Lösung versetzte ich mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat (auf Säure berechnet) 2,1 gr in etwas dest. Wasser gelöst; liess stehen, saugte dann ab, wusch gut aus und trocknete im Exsiccator.

Das Silber bestimmte ich wie das Magnesium im Magnesiumsalz, durch vorsichtiges Glühen in einem Porzellantiegel.

0,2256 gr Substanz gaben 0,0871 gr Ag
Berechnet auf Ag $(C_9H_{15}O_3$, geben 38,66 % Ag
gefunden 38,60 % Ag.

Die Analyse zeigt, dass unbedingt das Silbersalz der Cinensäure vorliegen muss und nicht das der eigentlich der Theorie nach entstehenden Dioxysäure $C_9H_{18}O_4$. Das Silbersalz der Dioxysäure würde 36,34 % Ag enthalten (vide auch theor. Teil, pag. 5).

Calciumsalz der Säure. $Ca\ (C_9H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$



Die Darstellungsweise des Salzes geschah durch Kochen von 5 gr Säure, die in ca. ½ l Wasser suspendiert waren, mit 10 gr Calciumcarbonat, während 2 Stunden. Der Rückstand nach der

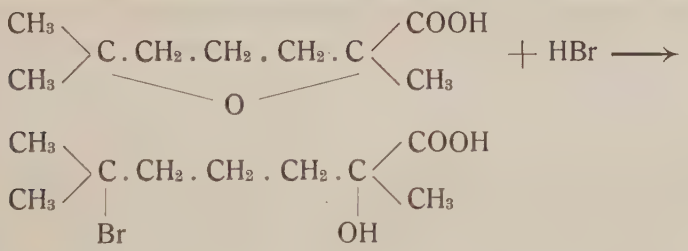
Filtration wurde noch ca. 3 mal mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, die vereinigten Filtrate eingedampft. Dabei ist karakteristisch die sich bildende Kristallhaut, welche an die Hyphen eines Schimmelpilz-Mycels erinnert, bis gegen Ende lauter feine Kristallnadeln entstehen. Dieses Verhalten ist typisch für die β-Cinensäure, des weiteren die bedeutendere Leichtlöslichkeit des Calciumsalzes dieser Säure im Vergleich zu dem der α-Cinensäure. Ersteres löst sich bei 17° 1:75, letzteres 1:450 Teilen Wasser

Das Calciumsalz lässt sich auch aus einer mit Natronlauge aus der Säure hergestellten neutralen Lösung durch Fällen mit Chlorcalcium darstellen. Durch vorsichtiges und ganz allmähliches Erhitzen auf 133°, bei welcher Temperatur kein Gewichtsverlust mehr stattfand, gelang es ohne Gelbwerden und Zersetzen des Salzes, 2 Mol. Kristallwasser zu vertreiben.

Die Analyse ergab folgenden Wert:

0,2401 gr Substanz verloren 0,0206 H_2O bis zum konstanten Gewicht. Berechnet auf Ca $(C_9H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$ geben 8,61 % H_2O. Mol. Gew.: 418,362. Gefunden sind 8,58 % H_2O.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf die beiden Säuren.



Zur Bromierung der beiden Säuren schmolz ich je 1 gr der Säure mit 5 ccm bei 0° gesättigtem wässrigem Bromwasserstoff im Rohre ein und erhitzte dies während 2 Stunden bei 55° im Wasserbade. Die α-Säure konnte so nicht, die β-Säure nur zum Teil bromiert werden.

Verschiedene Versuche führten mich dann auf folgendes Verfahren:

1) 2 gr α-Säure, fein gepulvert, gab ich in eine gut schliessende Stöpselflasche mit 3 ccm bei 0° gesättigtem Eisessig Brom-

wasserstoff, schüttelte auf der Schüttelmaschine bis zur völligen Lösung. 1 gr Säure löst sich in 1,5 ccm gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff.

Hernach liess ich 2 bis 3 Tage ruhig stehen (im Eisschrank). Es scheiden sich so Kristalle ab. Diese nebst dem flüssig gebliebenen Teil goss ich auf Eis. Dabei scheidete sich nichts weiter aus; wusch die Kristalle mit Eiswasser aus, saugte ab und trocknete sie zunächst zwischen Filtrierpapier, hernach vollens im Exsiccator.

Umkristallisiert wurde heiss aus frisch destilliertem Ligroïn (55°—65°), aus welchem sich bei langsamen Verdunsten die Kriställchen abscheiden.

Sie sind nicht lange haltbar, werden gelb und schmieren. Schmpt. 99°—100°.

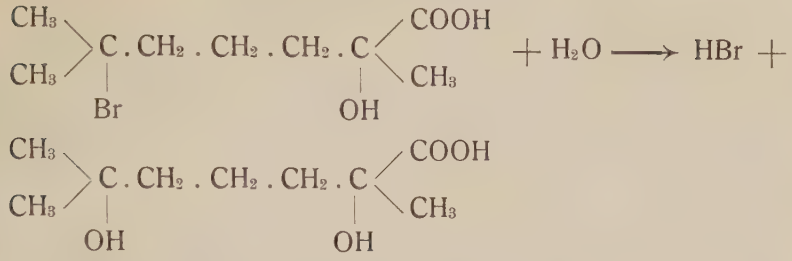
2) Lässt man zur Bromierung der β-Säure wässrigen, gesättigten Bromwasserstoff 2 Stunden im Rohr bei 100° im Schüttelschiessofen auf die Säure einwirken, so geschieht die Bromierung nur unvollkommen und die Ausbeuten sind sehr schlecht.

Nach den verschiedensten Versuchen wurde gefunden, dass die β-Säure viel leichter zu bromieren ist als die labilere α-Säure.

Man verfährt am besten, wenn man 5 gr Säure im eingeschmolzenen Rohr bei 55° in der dreifachen Menge (15 ccm) wässrigem bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff 2 Stunden erhitzt und dann sich ruhig selbst überlässt. Nach 2 Tagen beginnt an der Oberfläche die zähflüssige Masse kristallinisch zu erstarren und nach weiteren 2 Tagen ist der Gesamtinhalt kristallinisch erstarrt; er wurde herausgekrazt und auf Tonteller gepresst.

Die Ausbeute betrug 7 gr an Rohprodukt. Zur Reinigung löste man in Aether auf, filtrierte und gab Ligroïn hinzu, woraus das Bromid nach einigem Stehen auskristallisierte. Schmpt. 99°. Ein Vergleich der Schmelzpunkte der beiden bromierten Säuren gab dasselbe Resultat. Man prüfte noch ein Gemisch beider, verwendete dabei als Typ die bromierte α-Säure; eine Schmelzpunktveränderung trat nicht ein; derselbe lag bei 99°—100°.

Darstellung der Dioxysäure, Cinogensäure, $C_9H_{18}O_4$ aus der bromierten β-Cinensäure.



Um zur Dioxysäure[1]) zu gelangen, die bei der Darstellung der α-Cinensäure aus dem Ketoalkohol durch Behandlung mit Blausäure als nicht fassbares Dioxynitril entsteht, da es sofort intermediär Wasser abspaltet und vermittelst eines Sauerstoffatoms unter Ringschluss das Cinensäurenitril gibt, wurden 3,5 gr bromierte Säure mit 5 gr Magnesiacarbonat und 500 ccm Wasser während einer Stunde in einem Rundkolben gekocht. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und hernach mit Essigäther ausgeschüttelt.

Letzterer wird verdunstet und im Exsiccator getrocknet.

Da die Masse trotz langen Stehens im Vacuumexsiccator schmierig blieb, presste ich sie auf Ton und stellte wiederum zum Trocknen bei Seite. Auch so gelang es nicht, eine feste Säure zu erhalten. Ich stellte nunmehr nochmals die Tonstücke mit der Masse in den Exsiccator und gab ein kleines Schälchen mit Essigäther bei. Durch langsames Evacuieren und Stehenlassen wurde die Masse bald pulvrig und hatte die rohe Säure den Schmpt. bei 102°. Nachdem ich mir eine genügende Menge davon hergestellt hatte, kristallisierte ich dieselbe aus Chloroform um und erhielt eine reine Säure vom Schmpt. 106°. Der Schmpt. stimmte mit einer schon früher dargestellten Säure[2]) überein, auch zeigte der Schmpt. der Gemische keine Erniedrigung. Die Säure kristallisiert in feinen Nadeln.

[1]) Rupe und Ronus Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2198. 1901.
Rupe und Ronus Ber. d. d. chem. Ges. 41. 3935. 1908.

[2]) Rupe und Ronus Ber. d. d. chem. Ges. 2198/1901.
Rupe und Altenburg Ber. d. d. chem. Ges. 41/3955/1908.

Oxydationsversuche mit der β-Säure.

Ozonisierungs-Versuch.

Um bei der Cinensäure den, durch ein brückenbildendes Sauerstoffatom, entstandenen Ringschluss durch Oxydation event. zu sprengen und um hernach zu untersuchen, was für Oxydationsprodukte dadurch entstünden, wurde zuerst versucht, die Säure mit Ozon zu oxydieren.

Dazu löste man 10 gr Säure in zuvor genügend über Chlorcalcium getrocknetem und frisch destilliertem Tetrachlorkohlenstoff auf. Es gab eine klare Lösung. In diese leitete man während 12 Stunden ca. 6—8 % iges Ozon unter Eiskühlung ein. Es entstand eine opalescierende Trübung und ganz geringe Ausscheidung von Oeltröpfchen. Nach zweitägigem Stehen kochte man eine Stunde lang am Rückflusskühler, um das Ozonid zu zersetzen, machte alkalisch, damit event. entstandene flüssige Säuren gebunden würden und unterwarf jetzt das Ganze der Wasserdampfdestillation so lange, bis das Destillationsprodukt klar überlief. Die erste Portion, welche den Tetrachlorkohlenstoff und darin gelöste Stoffe enthielt, wurden im Scheidetrichter getrennt.

Der Kolbenrückstand wurde auf Alkalizität geprüft, etwas Soda zugegeben, dann mit Aether ausgeschüttelt, dieser getrocknet etc. und abdestilliert. Es hinterblieb nichts.

Der übergegangene und bereits vom Wasser getrennte Tetrachlorkohlenstoff wurde über Chlorcalcium getrocknet und dann verdunsten gelassen. Auch hier hinterblieb nur ein ganz unmerklicher Rückstand.

Der wässrige Bestandteil des Destillats, nach der Trennung vom Tetrachlorkohlenstoff wurde eingedampft, mit Salzsäure versetzt, wobei sich an der Oberfläche kleine Oeltröpfchen abschieden. Sie wurden mit Aether ausgeschüttelt, der Aether nach der Trennung über frischgeglühtem Magnes. sulfat getrocknet, filtriert und abgeblasen. Bei der Vacuumdestillation zeigte sich, dass unveränderte β-Cinensäure bei 127° und 14 mm Druck überdestillierte. Die regenerierte Säure betrug 8 gr.

Oxydationsversuch mit Kal. permanganat in alkalischer Lösung.

5 gr Säure wurden in kalter Sodalösung aufgenommen. In die klare Lösung gab ich dann öfters innerhalb einiger Tage unter Rühren 4 %ige Kal. permanganatlösung hinzu, bis die rote Farbe nicht mehr verschwand. Hiefür waren 300 gr obiger Permanganatlösung notwendig.

Als die Farbe des Permanganats innerhalb einer halben Stunde bestehen blieb, versetzte ich mit etwas Weingeist, erwärmte auf dem Wasserbad, filtrierte von dem Braunstein ab und wusch diesen noch drei mal aus.

Die vereinigten Filtrate dampfte man ein, versetzte mit Phosphorsäure und unterwarf sie der Wasserdampfdestillation so lange, bis das übergehende Destillat nicht mehr sauer reagierte. Dieses alkalisch gemacht wurde eingedampft. Die Untersuchung ergab nur anorganische Bestandteile.

Den zurückbleibenden Teil ätherte ich unter Zugabe von Kochsalz aus, trocknete und behandelte den Aetherauszug wie üblich weiter.

Die Vacuumdestillation des nach dem Abblasen des Aethers Zurückgebliebenen gab zunächst einen kleinen Vorlauf, ging aber dann konstant bei 15 mm Druck und 128°—129° über. Es war unveränderte Säure; die Ausbeute betrug 3,5 gr.

Im Kölbchen selbst blieb nur eine kleine Menge einer harzigen schmierigen Masse zurück. Fassbare Oxydationsprodukte waren somit nicht erhalten worden.

Zusammenstellung der Resultate.

Darstellungsweisen der β-Cinensäure, in genauer und erweiterter Form.

Die (labilere) α-Cinensäure lässt sich direkt und ohne Druck in die β-Cinensäure überführen.

Darstellung folgender Salze der β-Cinensäure.

Magnesiumsalz.

Bestimmung des Magnesiums.

Elementaranalyse der Säure.

Kristallwassergehalt-Bestimmung.

Silbersalz.

Bestimmung des Silbers.

Beweis des Salzes einer Cinensäure und nicht einer Dioxysäure.

Calciumsalz.

Kristallwassergehalt-Bestimmung.

Ammoniumsalze der beiden Säuren.

Bromierung der β-Cinensäure, was leichter geschieht als die Bromierung der α-Säure.

Die α-Säure lässt sich nicht durch Ammoniak in stickstoffhaltige Spaltungsprodukte zerlegen.

Das α-Cinensäureamid braucht nicht isoliert zu werden; man kann das Säurenitril direkt verseifen.

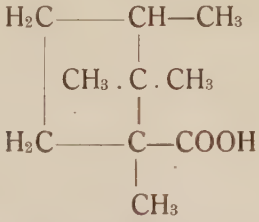
Die β-Cinensäure ist gegen Oxydationsmittel beständig.

II. Teil.

Benzylidencampholsäure und ihre Abkömmlinge.

Einleitung.

Seitdem *Delalande* (A. ch. III. 1. 1841. 120. A. 38. 337) zum ersten Mal die Campholsäure darstellte:

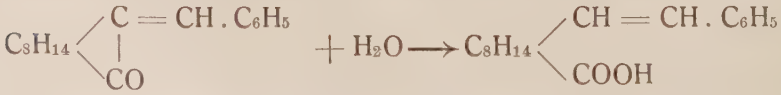


ist diese Säure häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen; aber erst *Guerbet* (Chem. Centralbl. 1909. I. 656) gelang es eine gute Methode zur Darstellung dieser Säure zu finden, die darauf beruht, dass Campher mit Kali geschmolzen wird. Da *Guerbet* keine Versuchsbedingungen angibt, so sind diese vor kurzem in unserem Laboratorium von *O. Jantsch* mit Erfolg ausgearbeitet worden[1]), so dass diese Säure jetzt als eine leicht zugängliche betrachtet werden darf.

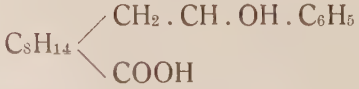
Vor allem sind von *Jantsch* auch die optischen Eigenschaften der Campholsäure studiert worden, worauf später zurückzukommen sein wird.

Eine analoge Aufspaltung des Camphers fanden im Jahre 1900 *A. Haller* und *J. Minguin.*

Sie fanden, dass Benzalcampher durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in die Benzylidencampholsäure verwandelt wurde.



Daneben entstand noch eine Oxysäure, der *Haller* folgende Formel gibt:



[1]) O. Jantsch, Dissertation Basel 1917.

Diese Arbeit interessierte uns sehr im Zusammenhang mit der von *Jantsch.*

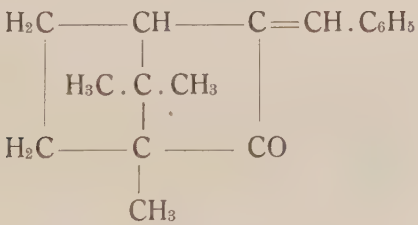
Es lag hier ein ungesättigtes Derivat der Campholsäure vor, das in optischer Beziehung sehr wichtig sein konnte; zugleich lag die Möglichkeit vor, diese Verbindung zu einer gesättigten zu hydrieren.

In der Tat ergab die optische Untersuchung dieser verschiedenen Körper sehr bemerkenswerte Resultate. Aber auch in chemischer Beziehung erschien eine Neuuntersuchung dieser *Haller'*schen Arbeit als wünschenswert.

Die Autoren beschrieben die Benzylidencampholsäure als eine glasige nicht kristallisierende unter 100° schmelzende Masse. (acide vitreux), diese Eigenschaften sind aber rein unmöglich für eine Säure von solcher Konstitution.

Auch fragte sich, ob der Mechanismus der Reaktion ein solcher ist, wie *Haller* und *Minguin* ihn annehmen und in der Tat zeigte sich bald, dass diese Bencylidencampholsäure von *Haller* und *Minguin* alles andere war, nur nicht diese Säure; dass diese bisher gar nicht bekannt gewesen ist.

Benzalcampher.



Obgleich der von *Haller* entdeckte Benzylidencampher schon seit langen Jahren dargestellt wird, konnte ich doch eine Verbesserung der Darstellungsmethode finden, welche die Ausbeute um 15% erhöhte.

Ueber die Ausbeuten bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzalcampher geben *Haller* und *Minguin* nichts an, ebensowenig über Zeitdauer des Erhitzens. Durch eine grössere Reihe von Versuchen ermittelte ich die besten Arbeitsbedingungen.

Da es sich bei dieser Reaktion um eine Hydrolyse handelt, so zeigte sich ein Zusatz von wässrigem, gesättigtem Bromwasserstoff als sehr vorteilhaft.

Was das Arbeiten sehr bequem gestaltete, war der Umstand, dass man statt in Bombenröhren zu arbeiten gewöhnliche Limonadeflaschen verwenden konnte.

Bei dieser Reaktion entstand nun ein Gemenge verschiedener Körper, deren Trennung und Reindarstellung der schwierigste Teil meiner Arbeit bedeutete.

Zuerst wurden als Rohprodukte erhalten: Phenyloxyhomocampholsäure, welche verhältnismässig leicht rein zu erhalten war, und die sogen. glasige Benzylidencampholsäure.

Zur Trennung benützten wir zunächst ein Verfahren, das auf der Darstellung der Calciumsalze beruhte, es erwies sich aber bald als ungenügend; schliesslich gelang es dann mit Hilfe der Magnesiumsalze eine Methode zur Trennung auszuarbeiten, welche vollkommen befriedigte.

Damit gelang es nun endlich auch festzustellen, was in dieser glasigen Säure darinsteckte.

Mit Hilfe des Magnesiumsalzes konnte daraus noch eine grosse Menge der Oxysäure rein dargestellt werden, der Rest bestand aus einer dunklen harzigen Masse und einer sehr kleinen Menge einer Säure, die bisher noch nicht rein erhalten werden konnte. Jedenfalls hat sie mit unserer Benzylidencampholsäure nichts zu tun; denn weder lagert sie Bromwasserstoff an, noch lässt sie sich im Vacuum destillieren.

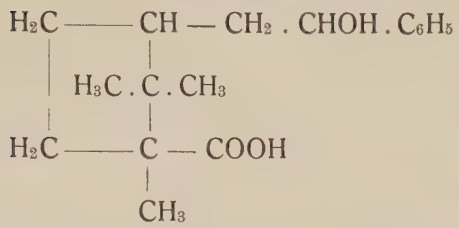
Bei dieser letzten Operation spaltet sie Kohlensäure ab und geht in eine Substanz über, welche offenbar keine Säure mehr ist.

Die sehr kleine Menge dieser Substanz, die ich bisher erhalten habe, machte eine genauere Untersuchung unmöglich.

Die Benzylidencampholsäure von *Haller* und *Minguin* bestand also zum grössten Teil aus Phenyloxyhomocampholsäure neben etwas harzigen Massen und einer kleinen Menge einer Säure, welche jedenfalls keine Benzylidencampholsäure ist.

Auch die von *Haller* und *Minguin* gefundenen optischen Drehungen sind vollkommen unmöglich und wertlos.

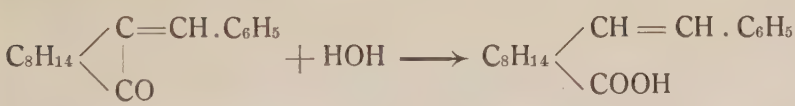
Phenyloxyhomocampholsäure.



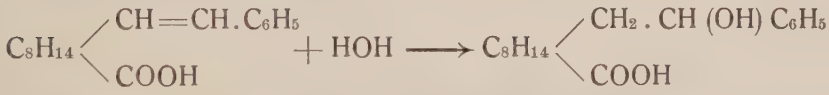
Diese Säure ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzalcampher.

Die von uns gefundenen Konstanten stimmen ungefähr mit denen von *Haller* und *Minguin* mitgeteilten überein, sie geben den Schmpt. 217° an, währenddem ich nie einen höheren Schmpt. als 205°—206° feststellen konnte.

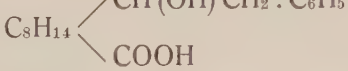
Nach *Haller* und *Minguin* verläuft die Reaktion folgendermassen:



die Benzylidencampholsäure + H_2O gibt dann die Oxysäure.



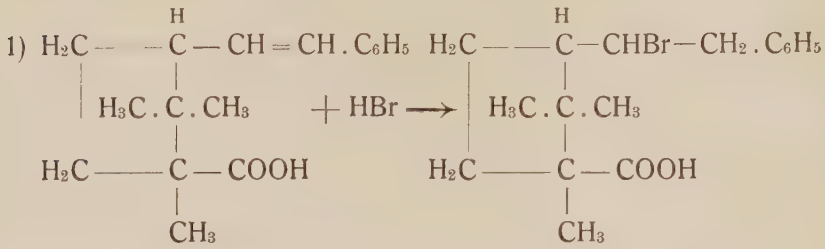
und zwar das Hydroxyl neben der Phenylgruppe, wir sind aber der Meinung, dass die OH-Gruppe in der β-Stellung zur Phenylgruppe angelagert wird:

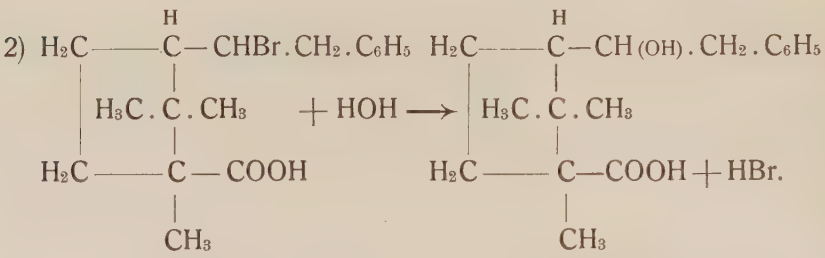


weil diese Säure, wie nachher gezeigt werden soll, leicht mit Ameisensäure Wasser abspaltet, was für die *Haller*'sche Formel nicht stimmen würde.

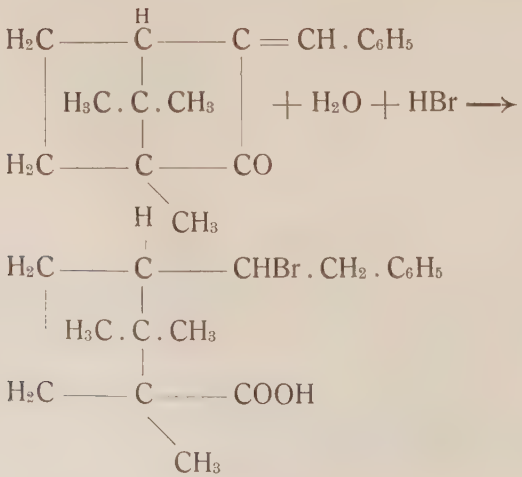
Zweifellos wird der Benzalcampher zuerst zur Benzylidencampholsäure aufgespalten, dann aber wird nach unserer Meinung zunächst Bromwasserstoff angelagert unter Bildung des Benzyliden-

campholsäure hydrobromids, in zweiter Linie wird dann hier Brom durch OH ersetzt unter Bildung der Oxysäure.

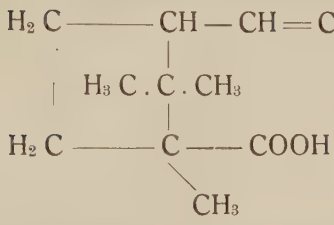




Ich habe nämlich gefunden, dass wenn man Benzalcampher längere Zeit — 4 Monate lang — mit Eisessig-Bromwasserstoff zusammen stehen lässt, nahezu quantitativ diese Monobromsäure entsteht:



Benzylidencampholsäure.

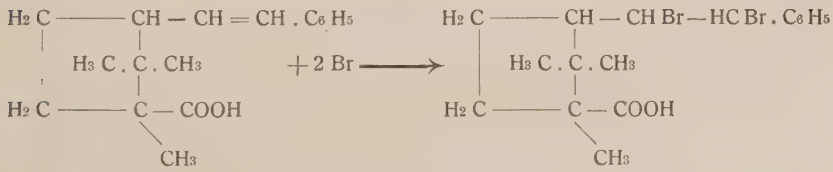


Es gelang mir leicht aus der Phenyloxyhomocampholsäure die wahre Benzylidencampholsäure darzustellen. Die Wasserabspaltung erfolgt quantitativ beim Erhitzen mit gewöhnlicher technischer Ameisensäure.

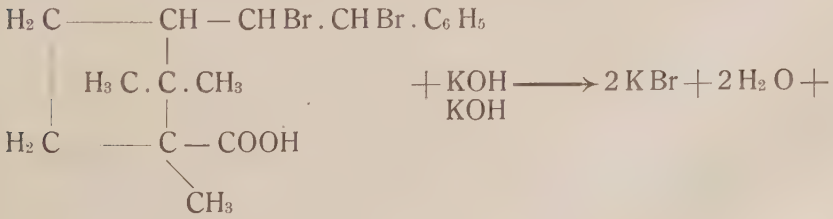
Diese Säure hat ganz andere Eigenschaften als die „glasige Säure“ von *Haller* und *Minguin*; sie kristallisiert sehr schön und schmilzt bei 124°. Sie lässt sich ohne Zersetzung unter vermindertem Druck destillieren. Dieses ist die bequemste Methode zur Reindarstellung.

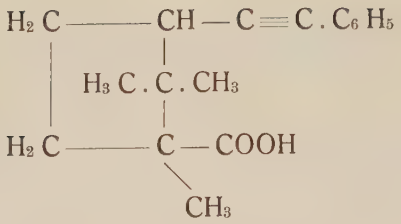
Die Konstitution der Säure konnte leicht sicher bewiesen werden durch Kaliumpermanganat, sie wird dadurch quantitativ oxydiert zu Camphersäure und Benzaldehyd.

Bei der Behandlung mit Bromwasserstoff gibt sie die schön kristallisierende schon oben erwähnte Monobrombenzylcampholsäure; im Sonnenlicht lagert sie quantitativ 2 Atome Brom an und liefert das Benzylidencampholsäuredibromid.



Diese schöne Säure haben wir nun mit alkoholischem Kali gekocht, in der Erwartung durch Abspaltung von 2 Mol. K Br zu einer 3fach ungesättigten Säure zu gelangen:





leider scheint diese Reaktion ganz anders zu verlaufen. Es entstand eine schön kristallisierende Substanz, die aber noch 29% Brom enthielt, und die Eigenschaften einer sehr schwachen Säure hatte.

Es lässt sich vorläufig noch nichts über diese merkwürdige Verbindung sagen.[1])

Von grossem Interesse war es auch zu versuchen, ob diese Säure an Stelle der doppelten Bindung Wasserstoff aufnehme; da die doppelte Bindung in δ—ε-Stellung zur Carboxylgruppe sich befindet, so könnte man von vornherein erwarten, dass die Reduktion mit Natriumamalgam sehr schwierig, ja unmöglich sein würde.

Tatsächlich gelang es uns auch nicht, auf diese Weise die Säure zu hydrieren. Ueberraschend leicht erfolgte dagegen die Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Katalysatoren; so mit grosser Geschwindigkeit mit colloïdalem Palladium; langsamer, aber ebenfalls quantitativ bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel.[2])

Die neue Benzyl-Campholsäure kristallisiert schön und lässt sich leicht im Vacuum destillieren. Sie ist ganz beständig gegen Kaliumpermanganat. Auffallend ist, wie wenig die Schmelz- und Siedepunkte sich von denen der Benzylidencampholsäure unterscheiden.

Allgemein kann über diese Verbindungen gesagt werden, dass sie wie die Campholsäure selbst ungemein schwache Säuren sind (vid. exper. Teil).

Die Ester lassen sich nicht direkt aus den Säuren darstellen, sondern nur auf dem Umwege über die Säurechoride.

[1]) Wegen Einberufung zur deutschen Armee, musste ich diese interessanten Versuche leider abbrechen.

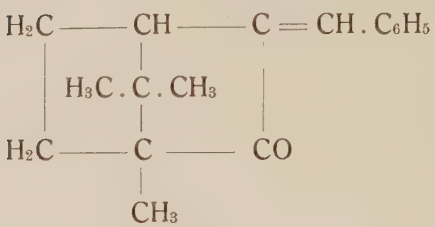
[2]) Nickel als Katalysator. Vergl. S. 70 Fussnote.

Alle hier beschriebenen Substanzen wurden physikalisch genau untersucht. Besonderen Wert legte ich auf die Bestimmung der Rotationsdispersion, welche in Benzollösung von 10% für die vier Wellen: C. D. E. und F. durchgeführt wurde.

Die sämtlichen Messungen sind am Schlusse der Arbeit in einer Tabelle zusammengestellt. Die Ergebnisse sind interessant; doch habe ich die Diskussion dieser polarimetrischen Untersuchung auf Wunsch von Herrn Prof. *Rupe* nicht mehr in meine Dissertation aufgenommen.

Experimenteller Teil.

Benzalcampher $C_{17}H_{20}O$.



Die Darstellungsweise des Benzalcamphers geschah zuerst nach der Vorschrift von *Haller*[1]), wurde aber dann nach verschiedenen Versuchen abgeändert um so zu besseren Ausbeuten zu gelangen.

Die verschiedentlichsten diesbezüglichen Versuche ergaben schliesslich eine um 15 % höhere Ausbeute als anfänglich. Man verfährt am besten auf folgende Weise:

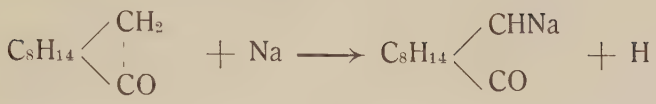
150 gr erbsengrosse Campherstücke löst man in einem 2 l Kolben mit möglichst langem Halse in 400 gr zuvor über Natrium gut getrocknetem Tuluol auf, indem man unter Chlorcalcium Rohr-Verschluss öfters schüttelt. Nach der Lösung des Camphers bringt man in den Kolben 15 gr blankes, von Oxydschichten völlig befreites, Natrium in kleinen Stücken hinzu und setzt den Kolben unter gut wirkendem Rückflusskühler (Kugelkühler) und mit Chlorcalcium-Röhre verschlossen auf das Wasserbad.

Die anfänglich klare Flüssigkeit trübt sich rasch und dunkelt kräftig bis dunkelbraun nach. Wenn dies der Fall ist, setzt plötzlich eine heftige Reaktion ein, die man durch übergiessen des Kolbenhalses mit kaltem Wasser dämpft. Die angegebene Menge Natrium wird gerade verbraucht.

Man nimmt alsbald den Kolben vom Wasserbad und lässt im Wasserstoffstrom über Nacht erkalten.

[1]) Haller Compt. rend. 113. 24. 1891.
Haller Bull. 24. [2] 732. Ref.

Der so nach der Formel:

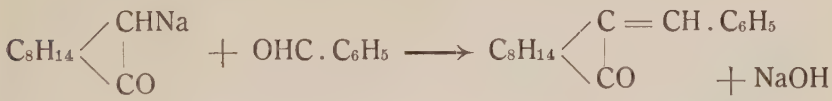


entstandene Natriumcampher setzt sich als kristallinische Masse am Boden des Kolbens fest.

Anfänglich wurde nun, nach der Vorschrift von *Haller,* die überstehende Toluolflüssigkeit abgeleert und gesammelt, um daraus das Toluol wieder zu gewinnen, es wurde aber bemerkt, dass nach längerem oder kürzerem Stehen sich immer wieder frischer Natriumcampher absetzte.

Deshalb wurde später nicht mehr abdekantiert, sondern der Natriumcampher direkt, also auch ohne ihn mit Benzol zu waschen, wodurch nur Verluste entstehen, zusammen mit dem Toluol mit dem möglichst frisch destilliertem Benzaldehyd (105 gr) in ca. 100 gr Toluol gelöst, in Reaktion gebracht.

Da die Einwirkung des Natriumcamphers auf Benzaldehyd zu Benzalcampher nach der Formel:



unter sehr starker Wärmenentwicklung verläuft, und um Oxydierungen möglichst zu vermeiden, arbeitet man auch hier in einer Wasserstoff-Atmosphäre und sorgt für Abzug unter gleichzeitigem Abschluss nach Aussen durch doppelten durchbohrten Kork und Glasrohr mit Aufsatz eines Gummiventils (Bunsenventil), des weiteren muss man sehr gut dabei schütteln, dass der fest am Boden sitzende Natriumcampher, der zu grossen Krusten zusammengeballt ist, innig mit der Benzaldehyd-Toluollösung in Berührung kommt.

Die anfänglich graubraune Masse wird so durch kräftiges Schütteln hellgelb und erstarrt.

Man erhitzt hernach das Ganze noch während einer halben Stunde, auch wieder im Wasserstoffstrom im Oelbad und lässt dann über Nacht vor Feuchtigkeit geschützt stehen.

Das Ganze unterzieht man der Wasserdampfdestillation, wobei man so lange Wasserdampf hindurchleitet, bis kein Borneol mehr auf der Oberfläche des überdestillierten Wassers herumschwimmt. Hört man zu früh mit der Wasserdampfdestillation auf, so erhält man stets einen Benzalcampher, der noch stark nach Campher riecht, letzteren kann man nur durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad beseitigen. Es dauert die Wasserdampfdestillation ziemlich lange; man erhält aber so im Kolben einen nach dem Erkalten gleich schön weissen und kristallinischen Benzalcampher.

Bei der Wasserdampfdestillation geht zunächst Toluol und Wasser über; diese lassen sich im Scheidetrichter leicht trennen und kann das Toluol wieder gewonnen werden. Hernach folgt Borneol (Schmpt. 203°) teils fest teils in Dämpfen, wobei Sorge zu tragen ist, dass das Rohr im Kühler nicht verstopft. Am besten fängt man die letzten Destillationsprodukte, nachdem alles Toluol übergegangen, in einer offenen Schale auf, die mit feuchtem Tuch überdeckt und beim Ausfluss des Kühlrohrs damit umwickelt wird. Das Tuch beschlägt sich so dicht mit Borneol; Schlauch oder Glasröhren zum Abführen der Dämpfe taugen nicht, in kurzer Zeit ist alles verstopft. Im Kolben verbleibt der Benzalcampher, anfänglich als gelbes Oel auf dem Wasser schwimmend, erkaltet kristallinisch erstarrend. Man trennt durch Abnutschen, bringt auf Ton und erhält so gut ausgebildete weisse Kristalle.

Die Versuche, die schliesslich zu dieser Vorschrift führten, geschahen in folgender Weise:

Je 15 gr Campher, 1,5 gr Natrium in 40 gr Toluol gelöst, wurden mit 10,5 gr Benzaldehyd in 10 gr Toluol in verschiedener Weise nach der Reaktion behandelt und zwar so, dass:

1. der Natriumcampher noch auf dem Wasserbad längere Zeit erhitzt wurde. Die Ausbeute betrug 5 gr;

2. der Natriumcampher nicht erhitzt, aber der Benzaldehyd unter Eiskühlung hinzugegeben wurde. Ausbeute 3 gr;

3. die Reaktion des Natriumcamphers mit dem Benzaldehyd unter kräftigem Rühren vorgenommen wurde, nach Art der guten Darstellungsweise des Cinnamalcamphers, aus Zimmtaldehyd mit Natriumcampher, indem der Aldehyd aus einem Tropftrichter zu

dem Natriumcampher unter Kühlung und Rühren zugegeben wird[1]). Ausbeute aus 30 gr Campher nur 7 gr;

4. das Reaktionsprodukt zwischen Natriumcampher und Benzaldehyd auf dem Wasserbad und später dann im Oelbad oder im Babotrichter erhitzt wurde, was die Ausbeuten wesentlich steigerte. Ausbeute 6 gr;

5. dass wie bei 4 verfahren und der Natriumcampher nicht mehr gewaschen wurde.

Der so erhaltene Benzalcampher ist rein genug, um ihn gleich weiter verarbeiten zu können. Schmpt. 95°, die Ausbeute beträgt aus 150 gr. Campher 95 gr; anfänglich, als nach der Vorschrift von *Haller* gearbeitet wurde, nur 70 gr.

Will man schöne weisse, etwas grünlich schimmernde Kristalle erhalten, so kann man ihn aus Alkohol umkristallisieren. 90 gr liefern 76 gr ganz reinen Benzalcampher. Schmpt. 96°.

Versuche mit Benzalcampher.

A) Aufspaltungsversuche des Benzalcamphers.

1. Mit 30%iger Natronlauge und Alkohol.

3 gr gepulverter Benzalcampher wurden mit 10 gr 30%iger wässriger Natronlauge, 10 gr Alkohol und 10 gr Wasser 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Eine Probe davon wurde filtriert, daraus der Alkohol zur Hälfte verjagt und mit Säure versetzt; dies gab nur unveränderten Benzalcampher.

Es wurde deshalb längere Zeit hindurch, 12 Stunden, gekocht; auch dieser Versuch lieferte nur wieder Benzalcampher.

2. Mit alkoholischem Kali.

Ein zweiter Versuch mit 3 gr Benzalcampher, 15 gr methylalkoholischem Kali (1:2) und 10 ccm Alkohol, wie oben verschiedentlich lang gekocht, lieferte nur unveränderten Benzalcampher; ohne dass eine Säure nachgewiesen werden konnte.

Aus beiden Proben wurde der Benzalcampher wieder zurückgewonnen, 5 gr.

[1]) Gunnar Friesel, Dissertation Basel 1904.

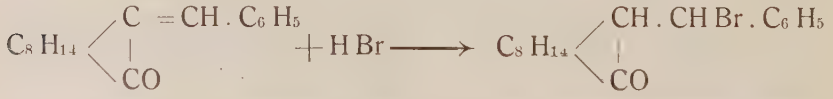
3. Benzalcampher und Chlorwasserstoff-Eisessig.

5 gr fein gepulvertem Benzalcampher erhitzte ich im Bombenrohr mit 30 gr kalt gesättigtem Chlorwasserstoff-Eisessig, einmal eine Stunde lang, ein zweites Mal mit neuen Mengen innerhalb 5 Stunden im Wasserschiessofen auf 100°. Das aus den Röhren nach dem Erkalten auf Eiswasser geleerte Reaktionsprodukt scheidete sich dabei milchig körnig ab. Auf eine Nutsche gebracht, wusch ich den Rückstand gut aus und kochte mit Soda. Das Filtrat versetzte ich mit verd. Schwefelsäure, wodurch nur eine schwache Trübung entstand. Der Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet war nur Benzalcampher, der durch Umkristallisieren gereinigt wurde; also auch hier war keine Aufspaltung eingetreten.

B) Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzalcampher.

a) in der Kälte.

5 gr fein gepulverter Benzalcampher und 30 gr kalt gesättigter Eisessig-Bromwasserstoff wurden in einer geräumigen Stöpselflasche durch Schütteln auf der Schüttelmaschine gelöst und längere Zeit hindurch, 6 Wochen, stehen gelassen. Eine Ausscheidung von Kristallen fand nicht statt; durch Ausfällen mit Eiswasser, abnutschen, waschen und trocknen wurde nur unveränderter Benzalcampher zurückgewonnen. Den gewünschten und von *Haller*[1]) beschriebenen Brombenzylcampher erhielt ich so nicht. Er hätte nach der Gleichung entsehen sollen:



Bei weiteren Versuchen liess ich 25 gr fein gepulverten Benzalcampher, nachdem derselbe durch längeres Schütteln vermittelst der Schüttelmaschine in 170 ccm kalt gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff gelöst war, während vier Monate unter öfterem Umschütteln stehen und leerte dann auf Eiswasser.

Es entstand anfänglich eine schmierige, weisse Harzmasse, die aber bald hart und spröde wurde. Diese zerrieb ich, schlämmte mit Wasser verschiedentlich an und wusch gut aus.

[1]) Haller, Compt. rend. 130 [2] 1900.

Getrocknet nahm ich dann davon 5 gr und kristallisierte aus Petroläther um.

Die Kristalle, kleine vieleckige Körperchen, saugte ich ab, trocknete zuerst bei ca. 40° und hernach noch im Exsiccator; sie hatten den Schmpt. 137°.

Bei nochmaligem Umkristallisieren erhielt ich den Schmpt. 139°.

Der Schmpt. würde mit demjenigen eines Körpers übereinstimmen, welchen ich später (vide pg. 68) auch durch Behandlung der Benzylidencampholsäure mit Bromwasserstoff erhielt als: Brombenzylcampholsäure oder Benzalcampholsäurehydrobromid.

Mischproben der beiden Körper ergaben keine Schmelzpunkterniedrigung.

Es war also dieselbe Säure entstanden.

b) in der Wärme.

Je 5 gr fein gepulverten Benzalcampher wurden in vier Einschmelzröhren gebracht und dazu gegeben in:

Röhre: 1	2	3	4
30 gr gesättigter Eisessig-Bromwasserstoff	desgleichen	desgleichen	desgleichen
und 3 gr wässriger H Br	desgleichen	desgleichen	keinen
erhitzt bei 100°	100°	100°	100°
1 Stunde lang	2 Stunden	2,5 Stunden	1 Stunde

Nach dem Oeffnen der Röhren, in welchen kein Druck vorhanden war, wurde der Inhalt auf Eis ausgeleert, wobei sich eine harzige Masse ausschied, die durch kräftiges Umrühren sich zu einem Klumpen zusammenballte.

Das Ganze wurde verschiedene Male mit Soda und etwas Tierkohle gekocht und filtriert. Die Masse war vollständig bis auf geringe Mengen von unverändertem Benzalcampher gelöst.

Das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, liess einen weissen bimssteinartigen Körper ausfallen. Es entstanden durch

die Bromierung Säuren. Die Ausbeuten an rohem Säuregemisch aus den vier Röhren betrug bei 1) 3,8 gr; bei 2) 3,5 gr; bei 3) 4,5 gr; bei 4) 3 gr.

Bei den weiteren Darstellungen wurde nun so verfahren, dass an Stelle der Einschmelzrohre, da, wie sich gezeigt, bei der Bromierung bei 100° kein grösserer Druck vorhanden war, eine Sodawasserflasche mit dem bekannten „Patent"-Verschluss verwendet wurde. Es ist so möglich, gleich grössere Mengen zu verwenden, da die Flasche sich sehr gut eignete; wenn nur nach jedesmaliger Darstellung der Gummiring erneuert wurde. Infolgedessen konnten jeweils 37,5 gr fein gepulverter Benzalcampher, der einmal aus Alkohol umkristallisiert war, in die 250 ccm haltende Flasche gebracht werden, dazu 195 gr bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig. (Der Bromwasserstoff wurde direkt aus seinen Komponenten mit Platinasbest als Catalysator durch Erhitzen dargestellt und durch eine Aufschlämmung von rotem Phosphor in wenig Wasser mit *Raschig*'schen Glasperlen geleitet.) Zuletzt fügte man noch 15 gr ebenfalls bei 0° gesättigten wässrigen Bromwasserstoff hinzu.

Die verschlossene Flasche wurde mit Tuch umwickelt, in einen Wasserschiessofen eingehängt und während 2½ Stunden bei 100° erhitzt. In der Flasche sind nach dem Erkalten deutlich zwei Schichten zu erkennen. Den Inhalt leert man auf Eis, rührt öfters durcheinander um die einzeln herumschwimmenden harzartigen, stark klebenden Flocken zu einem Ballen zu sammeln, nimmt dann den Harzkuchen heraus, wäscht, bringt wieder zwischen Eis und lässt bis zum Erhärten stehen. Die Ausbeute beträgt 38—40 gr.

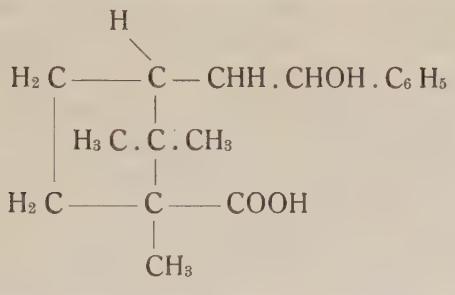
Man kocht nun mit kalt gesättigter Sodalösung oder besser mit einem Gemisch aus 400 ccm 10%iger Natronlauge und 20 ccm 30%iger Natronlauge bis beinahe vollständige Lösung erreicht ist. Dabei lässt sich beobachten, dass bei vollständig blanker Lösung plötzlich eine Umsetzung stattfinden muss (vielleicht beigemengtem Bromids?), die zu schwacher Trübung führt. Gegen Ende gibt man etwas Tierkohle zu und filtriert kalt. Auf dem Filter bleibt nur eine geringe Menge unumgesetzten Benzalcamphers zurück.

Das klare gelbbraun gefärbte Filtrat versetzt man mit verd. Schwefelsäure, dabei fällt eine voluminöse schwammartige Masse aus, die zerrieben auf eine Nutsche gebracht gut ausgewaschen und getrocknet wird.

Versuchsweise löste ich etwas in Alkohol und erhielt neben einer in schönen Nädelchen kristallisierenden Säure vom Schmpt. 196° eine nicht kristallisierende, schmierige Masse, die auf Ton gestrichen, spröde, gelblich und porzellanartig wurde, ebenfalls eine Säure, mit einem unter 100° liegenden Schmelzpunkt.

Trennung der Säuren.

r. Phenyloxyhomocampholsäure (Oxybenzylcampholsäure).



Die Trennung der Säure durch Alkohol ist ungenau, die r. Phenyloxyhomocampholsäure benötigt ein öfteres umkristallisieren, damit sie rein erhalten wird, was aber eine sehr schlechte Ausbeute bedingt. Stets sind noch Schmieren der nicht kristallisierenden Säure vorhanden.

Es wurden deswegen weitgehende und ausführliche Versuche angestellt, um wenn möglich, über die Salze dann zu den reinen Säuren zu gelangen. Die nicht kristallisierende Säure von *Haller* als „glasige Säure“ r. Benzylidencampholsäure mit einem Molekül Wasser weniger als die r. Phenyloxyhomocampholsäure kristallinisch zu erhalten war nicht möglich.

Beide Säuren sind sehr schwache Säuren. Ihre Natriumsalze sind kalt sehr schwer, heiss leicht löslich. Eine Trennung durch fraktionierte Fällung aus den Natriumsalzen mit verd. Salzsäure gelang nicht, auch konnte eine solche durch Einleiten von Kohlensäure nicht erzielt werden. Bei der Darstellung einiger Salze,

die unter ganz gleichen Bedingungen erfolgte, indem je 5 gr Säure in einer entsprechenden Menge 10%iger Natronlauge gelöst, so dass gerade Phenolphtaleïn sich rötete, und mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen ergänzt, hernach mit gleichen Mengen, je 5 ccm, verschiedener Salzlösungen von gleicher Konzentration gefällt wurden ($MgSO_4$ 20%; $BaCl_2$ 20%; $CaCl_2$ 50%; $SrCl_2$ n.; Pb. acetat n.) fand man bei der physikalischen Untersuchung der Salze, dass das Calciumsalz der r. Phenyloxyhomocampholsäure in Wasser etwa 1 : 200 löslich ist, während das der anderen Säure sozusagen in Wasser unlöslich ist, oder sich viel schwieriger löst. Es wurde nun das Säuregemisch (30 gr) heiss in 40%iger Natronlauge mit Hilfe von Phenolphtaleïn bis eben Rot bestehen bleibt, unter Zugabe von Wasser gelöst, heiss filtriert und bei Wasserdampf-Temperatur mit 50%iger Chlorcalciumlösung vollständig ausgefällt. (Filtrat daraufhin geprüft.)

Die Calciumsalze der Säuren wurden stark abgenutscht gut getrocknet und nach dem vermuteten Mengenverhältnis, wie die Säuren, die zuerst aus Alkohol gewonnen, ca. $^2/_3$ r. Phenyloxyhomocampholsäure und $^1/_3$ der anderen nicht kristallisierenden Säure und dann noch nach dem Verhältnis der ausprobierten Wasserlöslichkeit ihrer Calciumsalze in eine grössere Flasche gegeben, und mit vier Liter Wasser versetzt, auf der Maschine fünf Stunden geschüttelt, so dass sich das Calciumsalz der r. Phenyloxyhomocampholsäure auflösen konnte.

Der unlösliche Teil wurde ein zweites Mal, nach dem Filtrieren mit weniger Wasser (2 l) ausgeschüttelt, abgenutscht und mit verd. Salzsäure gefällt.

Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und noch warm mit verd. Salzsäure ausgefällt.

Man erhält so 20 gr rohe r. Phenyloxyhomocampholsäure und 6 gr der anderen Säure.

Da der Schmelzpunkt der so erhaltenen Oxysäure mit dem der anfänglich aus Alkohol auskristallisierten Säure noch nicht übereinstimmte, so wurden für ihre Reinigung verschiedene Versuche angestellt und gefunden, dass sich zum Umkristallisieren am besten ein Gemenge von drei Teilen Eisessig und zwei Teilen Wasser eignet.

Die daraus kristallisierende Säure stellt einen dicken filzigen Kristallbrei dar von derben dicht miteinander verwobenen Nadeln. Diese auf dem Wasserbad und hernach noch im Vacuumexsiccator gut getrocknet zeigen den Schmpt. von 206°. Kristallisiert man die Säure aus Alkohol und Wasser um, so erhält man zunächst feine wasserklare Nädelchen vom Schmpt. 196°, die aber bald an der Luft sich trüben, weiss werden und verwittern; bei 100° getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt zeigen sie den Schmpt. 206°.

Die andere Säure, die „acide vitreux“ von *Haller* und *Minguin*, aus ihrem Calciumsalz wie oben beschrieben gefällt, hat einen Schmpt. bei ca. 98° und ist eine braune, glasige, amorphe Masse.

Die r. Phenyloxyhomocampholsäure ist, wie sich weiterhin zeigte, nach ihrem Ausfällen zu weiterer Verwendung rein genug und wurde nicht mehr umkristallisiert.

Obiges Trennungsverfahren erwies sich aber schliesslich als nicht brauchbar genug; die Löslichkeitsunterschiede der Calciumsalze ist nicht bedeutend genug, um eine scharfe Trennung herbeizuführen. Es zeigte sich, dass die Oxysäure aus dem Calciumsalz gewonnen, immer noch erhebliche Mengen der sogenannten „glasigen Säure“ enthielt. Glücklicherweise fand ich ein zweites Verfahren, das weit besser zum Ziele führte; es beruht auf der Verwendung der Magnesiumsalze.

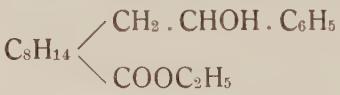
Bringt man das rohe Säuregemisch (30 gr) mit Magnesium-Oxyd (10 gr) durch Anreiben mit viel Wasser (500 gr) zusammen, kocht längere Zeit in einer Schale, dekantiert und wiederholt dies etwa dreimal, filtriert, so erhält man die r. Phenyloxyhomocampholsäure in den vereinigten und bis zur Kristallhaut eingedampften Filtraten durch Ansäuren mit verd. Salzsäure, während die andere Säure mit dem überschüssigen Magnesium-Oxyd zurückbleibt und durch Ausfällen gewonnen wird. Die Oxysäure wird auf diese Weise in viel grösserer Reinheit gewonnen, die Ausbeuten betrugen 23 gr reine Oxysäure.

Die zweite Verbindung, die teils als schwer lösliches Magnesiumsalz, teils ungelöst zurückblieb, betrug getrocknet 4 gr. Dies hätte also die Benzylidencampholsäure von *Haller* und *Minguin* sein müssen. Die harzige Masse wurde zunächst mit verd. Natronlauge ausgekocht, vom Ungelösten abfiltriert, und

beim Versetzen mit Salzsäure fiel eine sehr kleine Menge einer amorphen Substanz aus, die sich als eine schwache Säure erwies. Es gelang mir nicht, sie umzukristallisieren, bei einem Versuche sie unter vermindertem Druck zu destillieren, spaltet sich offenbar CO_2 ab, es entstand eine Alkali unlösliche schmierige Masse. Es wäre immerhin noch möglich gewesen, dass in dieser Substanz eine zweite stereoisomere Form der Benzylidencampholsäure vorgelegen hätte; als ich indessen versuchte, mit Eisessig Bromwasserstoff ein Hydrobromid darzustellen, konnte kein Additionsprodukt erhalten werden; ein solches hätte identisch sein müssen mit dem aus der Benzylidencampholsäure so leicht entstehenden Monobromid. Der in Natronlauge unlösliche Teil bildete die Hauptmenge der sog. „glasigen Säure"; es war eine graue knetbare Masse von Bienenwachskonsistenz.

Die Benzylidencampholsäure mit den von *Haller* und *Minguin* angegebenen Eigenschaften existiert also nicht.

Aethylester der r. Phenyloxyhomocampholsäure.



12 gr r. Phenyloxyhomocampholsäure in 100 ccm frisch destilliertem und zuvor über Kalk getrocknetem Aethylalkohol gelöst, wurden unter Kühlung durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff bis zur völligen Sättigung behandelt. Ueber Nacht stehen gelassen und gegen Feuchtigkeit durch Verschluss mit einer Chlorcalcium-Röhre geschützt, verjagte man dann auf dem Wasserbade die Hälfte des Alkohols, goss auf Eis und schüttelte mit Aether aus. Der Aether wurde mit wenig ganz verdünnter Natronlauge nachgewaschen und diese mit Säure geprüft. Die Probe ergab viele unveresterte Säure. Man trocknete den Aether über ausgeglühtem Magnesiumsulfat, filtrierte und blies den Aether ab.

Es war kaum eine Spur Ester vorhanden.

Bei einem weiteren Versuch zur Veresterung der Säure wurden 5 gr davon mit 10 ccm Thionylchlorid in einem Kölbchen mit Rückflusskühler und Chlorcalcium Rohr-Aufsatz langsam zusammen-

gebracht. Dabei entstand eine heftige Reaktion ohne Wärmeentwicklung.

Nach mehrstündigem Stehen wurde das überschüssige Thionylchlorid bei ca. 40° durch Evacuieren abgesaugt. (Möglichst wenig Schlauch zu verwenden, da dieselben brüchig werden.)

Das Zurückgebliebene wurde in gut gekühlten Aethylalkohol gegeben, wobei keine weitere Reaktion zu erkennen war. Nach einigem Stehen wurde noch gelinde erhitzt, abgekühlt und auf Eiswasser in einen Scheidetrichter gegeben. Die Aetherlösung wurde noch mit Soda ausgewaschen und der Aether nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat abdestilliert. Im Kölbchen schieden sich so schon Kristalle aus. Man spühlte mit wenig Aether in ein Schälchen, liess den Ester auskristallisieren, brachte ihn auf Ton und dann in den Exsiccator.

Das Rohprodukt, das noch geringe Spuren von Chlor enthielt, wurde aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert, wobei der Ester in langen Nadeln auskristallisierte und völlig chlorfrei war. Die Ausbeute betrug 3 gr. Schmpt. 104°.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:

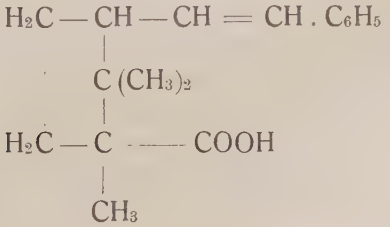
$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\,.\,CH\,(OH)\,.\,C_6H_5\\COOH\end{cases} + SOCl_2 \longrightarrow SO_2 + HCl +$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\,.\,CH\,(OH)\,.\,C_6H_5\\COCl\end{cases}\text{, dies} + C_2H_5OH \longrightarrow HCl +$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\,.\,CH\,(OH)\,.\,C_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

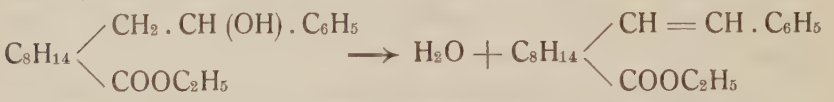
Das Resultat der optischen Untersuchung vergl. Tabelle am Ende.

r. Benzylidencampholsäure.



1. Behandlung der r. Phenyloxycampholsäure mit Schwefelsäure und Alkohol.

Die folgenden Versuche wurden angestellt um von dem Ester der r. Phenyloxyhomocampholsäure durch Wasser-Abspaltung zu einer ungesättigten Säure zu gelangen, nach dem Schema:



Zunächst wurden zu diesem Zwecke 5 gr r. Phenyloxyhomocampholsäure mit Alkohol (25 ccm) und 5 gr reiner conc. Schwefelsäure während 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann wurde in Wasser mit Eis gegeben, mit etwas Soda versetzt, auf dem Wasserbad der Alkohol bis zur Hälfte verjagt, alkalisch gemacht und mit Aether bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt, der Aether wie üblich weiter behandelt. Es blieb eine zähe gelbe Masse zurück, die zunächst auf Ton gestrichen, dann um sie kristallinisch zu erhalten in allen möglichen Lösungen und Agentien aufgenommen wurde, jedoch nicht, auch durch längeres Stehen weder fest noch kristallinisch zu erhalten war.

2. mit Phosphorpentachlorid und alkoholischem Kali.

5 gr r. Phenyloxyhomocampholsäure versetzte ich langsam mit $2^1/_4$ Mol. PCl_5 in einem Kolben mit Rückflusskühler unter Abschluss eines Chlorcalcium-Rohres. Es entstand schon kalt eine heftige Reaktion, die schliesslich noch durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wurde. Die so erhaltene Lösung war ganz klar. Ich gab sie in zuvor gut mit Eis gekühltem Alkohol (10 ccm), wobei wieder eine heftige Reaktion eintrat. Nach mehrstündigem Stehenlassen goss man dann das Reaktionsprodukt auf Eis, nahm in Aether auf und verfuhr wie üblich weiter.

Der Verlauf der Reaktion wäre folgender:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2 . CH(OH) . C_3H_5\\COCl\end{cases} + PCl_5 \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases}CH_2 . CHCl . C_6H_5\\COCl\end{cases} + HCl . + PoCl_3$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2 . CHCl . C_6H_5\\COCl\end{cases} + C_2H_5OH \longrightarrow HCl + C_8H_{14}\begin{cases}CH_2 . CHCl . C_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Eine Probe auf Halogen liess solches reichlich vorhanden erkennen. Man versuchte dies durch Kochen mit alkoholischem Kali zu entfernen, um dann so zu einer ungesättigten Säure zu gelangen:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CHH . CHCl . C_6H_5\\CCOC_2H_5\end{cases} + KOH \longrightarrow KCl + H_2O +$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH = CH . C_6H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Die Eliminierung des Chlors gelang nicht, auch nicht durch Behandlung mit Chinolin.

Letzteres wurde versucht indem der chlorhaltige Ester durch ca. einstündiges Kochen im Oelbad bei 230°—240° im Kolben mit Steigrohr behandelt wurde. Nachdem das Chinolin mit Wasserdämpfen verjagt war, nahm man den Kolbeninhalt mit Aether auf, gab, um den Rest des Chinolins zu entfernen, etwas Schwefelsäure hinzu, trocknete den Aetherauszug und destillierte den Aether ab. Das Zurückgebliebene unterwarf man der Vacuumdestillation. Der Ester ging bei Oelbadtemperatur von 160° zwischen 118° und 130° bei 15 mm Druck über. Er war noch stark chlorhaltig.

Man versetzte nun mit Natronlauge und Wasser, kochte 5 Stunden lang am Rückflusskühler, verseifte den Ester und es konnte die Säure wieder zurückgewonnen werden.

3. Mit Essigsäure-Anhydrid und Ameisensäure.

Je 3 gr r. Phenyloxyhomocampholsäure wurden mit 6 gr Ameisensäure (d = 1.205) und eine zweite Menge mit 8 gr Essigsäure-Anhydrid gekocht; die Säuren waren klar gelöst. Nach fünfstündigem Kochen am Rückflusskühler, wobei sich bald die Lösungen trübten und besonders in der Portion mit der Ameisensäure an der Oberfläche sich grosse Oeltropfen ansammelten, wurde der Inhalt noch heiss in Porzellanschalen ausgegossen, mit Alkohol nachgespült und dann erkalten gelassen.

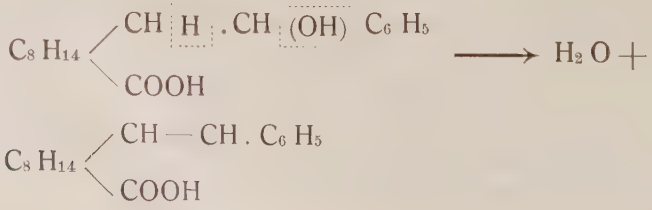
Die ausgeschiedenen, zum Teil kristallinischen Massen nahm man, nachdem noch zuvor durch Erwärmen die Essigsäure resp. Ameisensäure verjagt waren, in 10%iger Natronlauge auf, so dass schwach alkalische Lösungen entstanden.

Es wurde filtriert und mit Chlorcalcium (50%ige Lösung) warm ausgefällt. Die abgeschiedenen Calciumsalze wurden gut gewaschen und dann in 600 gr Wasser während 6 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Da das Calciumsalz der Oxysäure leicht in Wasser löslich ist, so sollte auf diese Weise die unveränderte Säure entfernt werden können.

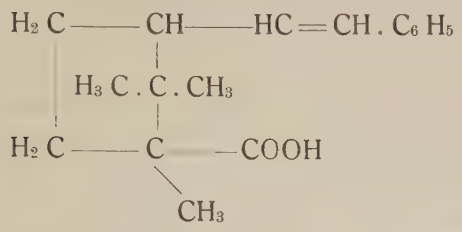
Beifolgende Tabelle möge die Resultate veranschaulichen, wie sie bei weiterer Behandlung der Rückstände resp. der eingedampften Filtrate durch Fällen mit verd. Säure entstanden:

Behandlung der Säure mit Ameisensäure.	*Behandlung der Säure mit Essigsäure-Anhydrid.*
a) Ungelöst blieben als schwerlösliches Ca-Salz und mit Säure zersetzt 2,4 gr einer Säure vom Schmpt. 121°.	a) Ungelöst blieben als Calcium-Salz und mit Säure zersetzt nur: 0,2 gr. Schmpt. ungenau.
b) Filtrat eingedampft und mit Salzsäure gefällt 0,2 gr. Schmpt. 191°.	b) Filtrat eingedampft, enthält das Ca-Salz der unveränderten Oxysäure, und mit Salzsäure gefällt 2,2 gr. Schmpt. 190°.

Bei dem Versuche mit Ameisensäure hatte sich demnach ein neuer Körper gebildet und wie sich zeigte, eine durch Wasserabspaltung aus der r. Phenyloxyhomocampholsäure, neue Säure: die r. Benzylidencampholsäure:



r. Benzylidencampholsäure. $C_{17}H_{22}O_2$.



Die Darstellungsweise geschieht am besten, dass man 5 gr r. Phenyloxyhomocampholsäure während $2^1/_2$ Stunden mit Ameisensäure am Rückflusskühler kocht, noch heiss in eine Porzellanschale ausgiesst und möglichst rasch durch Einstellen in Eis abkühlt. Die Säure erstarrt so direkt an der Oberfläche kristallinisch zu einer weissen, sehr harten Masse. Sie lässt sich direkt von der Ameisensäure durch Abfiltrieren trennen.

Man verreibt dann gut, trocknet unter Zugabe von Alkohol auf dem Wasserbad, um möglichst alle anhaftende Ameisensäure zu vertreiben, und trocknet noch im Vacuumexsiccator nach.

Die anfänglich erfolgte Darstellung ihres Natriumsalzes und Ausfällen dieses mit Salzsäure ist nicht notwendig.

Die r. Benzylidencampholsäure lässt sich unter gewöhnlichem Druck destillieren; sie ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Es machte anfangs Schwierigkeiten, die rohe Säure durch kristallisieren zu reinigen, und war das nur mit grossen Verlusten möglich. Die Ursache lag an einer kleinen Menge einer harzigen Substanz, die der rohen Säure hartnäckig anhaftete; doch liess sich die Säure durch Destillation unter vermindertem Druck leicht vollkommen reinigen.

Bei der Destillation aus einem Anschützkolben im Luftbad von 260° geht sie, bis auf einen ganz geringen kohligen Rückstand, sehr konstant unter 11 mm Druck bei 228° über, wobei sie zu einer weissen, kristallinischen, porzellanartigen Masse erstarrt. 10 gr rohe Säure liefern 9,5 gr destillierte reine Säure. Schmpt. 124°—125°. Um sie für analytische Zwecke und zur Polarisation ganz rein zu erhalten, wurde sie am besten aus einem Gemisch von Eisessig mit Wasser (4 + 1) umkristallisiert.

In Benzol, Benzin, Aether, Weingeist, Toluol ist sie leicht löslich. Sie kristallisiert aus Eisessiggemisch in asbestartigen glänzenden Nadeln aus, die zu Büscheln vereinigt sind.

Sie löst sich in kochender Sodalösung sowie in Natronlauge klar auf, scheidet jedoch beim Erkalten das Natriumsalz leicht ab.

Kaliumpermanganat (4%ige Lösung) entfärbt sie sofort.

Ihre Analyse ergab folgende Werte:

1) 0,1056 gr Substanz gaben 0,3070 CO_2 und 0,0812 H_2O
2) 0,0888 gr „ „ 0,2566 CO_2 und 0,0679 H_2O

berechnet auf $C_{17}H_{22}O_2$ Mol. Gew. 258,18

79,01% C gefunden bei 1) 79,29% C 2) 79,16% C.
8,59% H „ „ 1) 8,60% H 2) 8,59% H.

Resultate der optischen Untersuchung vergleiche Tabelle am Schluss.

Oxydation der r. Benzylidencampholsäure

mit Kal. permanganat zur r. Camphersäure und Benzoësäure (bez. Benzaldehyd).

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH = CH.C_6H_5\\ COOH\end{cases} + 2O_2 \longrightarrow C_6H_5.COOH + C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\ COOH\end{cases}$$

4 gr fein gepulverte r. Benzylidencampholsäure löste man in der nötigen Menge Wasser mit 1¼ Molekül Pottasche auf (1,5 gr K_2CO_3 und 2,5 l Wasser waren dazu notwendig), gab die klare Lösung in einen Stutzen und kühlte mit Eis. Hier hinein liess man durch einen Tropftrichter solange eine 4%ige Kal. permanganat-Lösung zutropfen, bis die rote Farbe nach Verlauf von ca. einer halben Stunde deutlich bestehen blieb. (150 ccm wurden dazu gebraucht.)

Es wurde nun bis zur saueren Reaktion langsam verd. Schwefelsäure zugegeben und tropfenweise Natriumbisulfitlösung (9 ccm); dabei entstand leichte Trübung. Man unterzog dann das Ganze der Wasserdampfdestillation, wobei das Ueberdestillierte,

unter Zugabe von Phenolphtaleïn, neutral gemacht und eingedampft wurde. Nahm dieses, nachdem mit Salzsäure angesäuert in Aether auf und schüttelte damit viermal, unter Kochsalz-Zugabe, gut aus.

Den Aether destillierte man ab und die zurückbleibende Benzoësäure kristallisierte man aus Alkohol um. Eine Probe davon im Reagenzglase erhitzt sublimierte, eine andere in Natronlauge gelöst und mit Eisenchloridlösung versetzt, gab rotbraunen Niederschlag. Die Ausbeute betrug 1,1 gr (theoretisch 1,8 gr).

Das im Kolben Verbliebene dampfte man ein, nahm in Aether auf und schüttelte, bis eine Probe auf einem Uhrglas beim Verdunsten des Aethers keinen Rückstand mehr gab, aus.

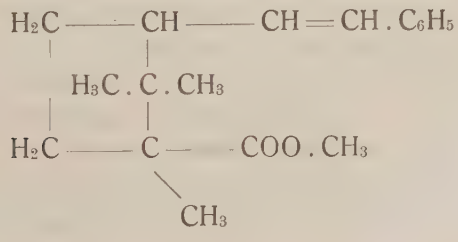
Der Aetherauszug wurde in der üblichen Weise behandelt und der Aether abdestilliert.

Die zurückgebliebene, etwas schmierige Masse wurde mit Wasser ausgekocht. Dabei schied sich noch etwas bei der Wasserdampfdestillation nicht mit überdestillierten Benzoësäure, als gelbliches Oel am Boden ab, was aber leicht entfernt werden konnte.

Aus der wässrigen eingedampften Lösung kristallisierte die Camphersäure aus. Ausbeute 2,7 gr. Schmpt. 184°. Die Camphersäure wurde noch zweimal aus Wasser umkristallisiert und erhielt man schöne grosse Kristalle. Ausbeute 2,4 gr (theoretisch 3,1 gr) Schmpt. 187°.

Eine Mischprobe mit reiner Camphersäure zeigte keinerlei Schmelzpunkterniedrigung und blieb der Schmpt. konstant.

r. Benzylidencampholsäure-Methylester. $C_{18}H_{24}O_2$.



Darstellung: a) mit Alkohol und Schwefelsäure.

4 gr Benzylidencampholsäure wurden in 25 ccm über Kalk getrocknetem und frisch destilliertem Methylalkohol gelöst, dazu 4 gr Schwefelsäure gegeben, worauf 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde. Den Alkohol verjagte man bis zur Hälfte auf dem Wasserbad, leerte nach dem Erkalten in Eiswasser und schüttelte mit Aether bis zur völligen Erschöpfung aus. Den Aether wusch man mit ganz verdünnter Natronlauge einigemal durch, dampfte die so erhaltene alkalische Lösung etwas ein und versetzte sie mit verd. Salzsäure. Es entstand dadurch eine starke Fällung von unveresterter Säure.

Bei weiterer Behandlung des Aethers mit sehr verdünnter Natronlauge konnte aus letzterer alle Säure (3,7 gr) wieder gewonnen werden. Die Veresterung war nur in geringer Menge eingetreten.

b) mit Dimethylsulfat.

$$\left(\text{Schwefelsäure Methylester } SO_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}\right)$$

nach der Formel:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH\cdot C_6H_5\\COOH\end{cases} + NaOH \longrightarrow H_2O + C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH\cdot C_6H_5\\COONa\end{cases}$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH\cdot C_6H_5\\COONa\end{cases} + SO_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} \longrightarrow SO_2\begin{cases}ONa\\OCH_3\end{cases} + C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH\cdot C_6H_5\\COOCH_3\end{cases}$$

Die Methylierung geschah, indem 5 gr der Säure durch Kochen in 1,3 Mol. Natronlauge mit 500 gr Wasser gelöst wurden.

In die Lösung gab man tropfenweise 1,1 Mol. Dimethylsulfat (3 gr) unter stetem Umschütteln hinzu. Nachdem alles zugefügt, erhitzte man noch ca. eine halbe Stunde, um die Reaktion sicher zu Ende zu führen und liess erkalten.

Dabei entstand zunächst eine weisse milchige Ausscheidung, die aber bald am Boden und den Kolben-Wandungen in grossen

fächerförmigen Kristallen sich abschied. Sie bestanden jedoch bloss aus dem Natriumsalz der Säure, eine Veresterung hatte nicht stattgefunden. Weitere Versuche liessen ebenfalls immer nur das Natriumsalz entstehen. Mit Salzsäure liess sich daraus die reine Säure vom Schmpt. 124° zurückgewinnen.

c) Mit Thionylchlorid und Methylalkokol.

Der Ester wurde deshalb mittelst des Chlorids dargestellt. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH\,.\,C_6H_5\\COOH\end{cases} + SO\,Cl_2 \longrightarrow SO_2 + HCl +$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH\,.\,C_6H_5\\COCl\end{cases} \text{dies} + CH_3OH \longrightarrow HCl +$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH=CH\,.\,C_6H_5\\COOCH_3\end{cases}$$

Dazu wurden 10 gr Säure langsam in 20 ccm Thionylchlorid eingetragen, das Kölbchen mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohrverschluss versehen und stehen gelassen. Die Säure löste sich vollständig klar auf, eine schwache Reaktion setzte nach ca. ½ Stunde ein, die man gegen Ende noch durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützte. Nach dem Stehen über Nacht wurde unter Erwärmen auf 40° das überschüssige Thionylchlorid im Vacuum abgesaugt. Dabei schied sich das Chlorid der Säure fest aus. Man gab es in mit Eis gekühlten Methylalkohol, liess einige Zeit hindurch stehen und erwärmte dann noch schwach auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten leerte man in Eiswasser; dabei schied sich ein fester Körper ab, dieser wurde noch zweimal mit Eiswasser gewaschen, um möglichst Salzsäure und Alkohol zu beseitigen, dann wurde ausgeäthert und wie üblich weiter verfahren.

Beim Waschen des Aethers mit verd. Natronlauge konnten nur Spuren von unveränderter Säure nachgewiesen werden.

Die nach dem Abdestillieren des Aethers im Kolben zurückgebliebene dickliche Masse wurde mit wenig Aether herausge-

spült und im Exsiccator getrocknet. Es verblieb eine schmierige Substanz, die zum Teil von Kristallen durchsetzt war. Versuche sie umzukristallisieren, gelangen nur mit grossen Verlusten; man unterzog sie daher der Vacuumdestillation, wobei der Ester sofort kristallinisch erstarrte. Er siedet unter 11 mm Druck bei 189° und geht bei dieser Temperatur konstant über. Die Ausbeute betrug 6 gr.

Den so erhaltenen sehr reinen Ester kristallisierte man nun leicht aus Alkohol unter Zugabe von wenig Wasser um. Er kristallisiert in schönen grossen Nadeln, die sternförmig gruppiert, anfänglich mosaikartig auf der Oberfläche schwimmen, um sich dann bald abzusetzen. Schmpt. 97,5—98°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

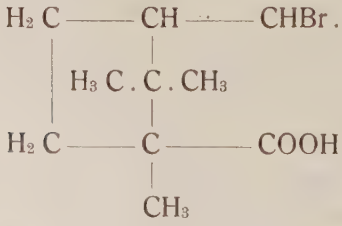
0,1054 gr Substanz gaben: 0,3069 CO_2 und 0,0838 H_2O
berechnet auf $C_{18}H_{24}O_2$ Mol. Gew. 272,19 geben
79,38% C gefunden: 79,41% C und
8,88% H „ 8,89% H.

Die optische Untersuchung dieses Körpers befindet sich am Schlusse in einer Tabelle.

Auf gleiche Weise wurde auch der Aethylester dieser Säure dargestellt, um denselben für optische Vergleichszwecke mit dem Aethylester der Oxysäure, die sich selbst nicht in Benzol löst, zu besitzen. Auch seine optische Untersuchung befindet sich am Ende in einer Zusammenstellung angeführt.

r. Dibrombenzylcampholsäure. $C_{17}H_{22}Br_2O_2$.

(Phenylcampholensäure Dibromid).



Zur Bromierung der Benzylidencampholsäure wurden 10 gr Säure in 50 ccm Chloroform gelöst. Der in Eis gekühlten Lösung

wurden unter lebhaftem Rühren mit einem Turbinenrührwerk aus einem Tropftrichter langsam 2 Mol. Brom (6,15 gr Brom; 1 ccm Br = 3,18 gr), das ebenfalls in Chloroform (25 ccm) aufgenommen war, zugetropft.

Das Brom wurde leicht addiert und verschwand jeweils rasch, ohne dass sich dabei eine grössere Gasentwicklung von Bromwasserstoff erkennen liess. Die Bromierung wurde möglichst in direktem Sonnenlicht vorgenommen.

Nach beendeter Bromierung liess man bei Zimmertemperatur das Chloroform verdunsten. Die zurückbleibende gelbliche, wachsartige Masse wurde auf Ton gegeben und dann noch, über Paraffin im Vacuumexsiccator scharf getrocknet. Zum Umkristallisieren wurde Petroläther verwendet. Die Ausbeute betrug 7 gr. Um ein ganz reines Produkt zu erhalten, musste noch zweimal die Kristallisation wiederholt werden. Der Körper kristallisiert in langen Nadeln, die zu eckigen Gebilden zusammenhängen, raphidenartig. Er löst sich in Benzol, Toluol, Aether und Alkohol leicht auf, schwer in Benzin und verd. Alkohol. Schmpt. 161°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1) 0,1208 gr Substanz gaben 0,1082 Ag Br
2) 0,1828 gr „ „ 0,1646 Ag Br berechnet auf $C_{17} H_{22} Br_2 O_2$ Mol. Gew. 418,02 geben 38,23% Br. gefunden 1) 38,11% Br. 2) 38,32% Br.

r. Dibrombenzylcampholsäure + alkoholisches Kali.

5 gr Säure wurden in der nötigen Menge Alkohol gelöst und hiezu methylalkoholisches Kali (1 : 2) 10 ccm gegeben, so dass stark alkalische Reaktion herrschte und dann am Rückflusskühler 2 Stunden lang gekocht. Dabei wurde beobachtet, dass nur verhältnismässig wenig Bromkalium gebildet wurde.

Man prüfte zuletzt, ob noch alkalische Reaktion vorhanden und goss in Wasser. Neutralisierte etwas mit verd. Schwefelsäure, so dass aber noch deutlich alkalische Reaktion vorherrschte, verdampfte den Alkohol bis zur Hälfte, und säuerte dann mit verd. Schwefelsäure an. Den ausgeschiedenen Niederschlag saugte man ab, wusch ihn mit Wasser aus und trocknete.

Die Ausbeute betrug 4,8 gr. Der Körper löste sich leicht in Aether, Benzol, Toluol, Benzin. Zur Umkristallisation wurde Alkohol mit etwas Wasser verdünnt, verwendet. Die Verbindung kristallisierte daraus in langen sternförmigen Nadeln, die getrocknet bei 139° schmolzen.

Die Analyse ergab folgenden Bromgehalt:

1) 0,1116 gr Substanz gaben 0,0778 Ag Br = 29,66 % Br
2) 0,0796 gr „ „ 0,0554 Ag Br = 29,62 % Br.

Einen Körper mit dreifacher Bindung des Benzyliden-Restes an das Camphermolkül, etwa nach der Formel:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CH\,Br\,.\,CH\,Br\,.\,C_6H_5\\COOH\end{cases} + 2\,KOH \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases}C - C\,.\,C_6H_5\\COOH\end{cases} + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

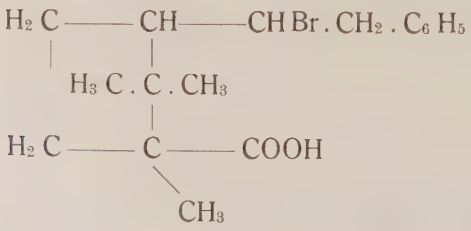
war nicht zu erhalten. Es entstand ein Körper, der noch Brom enthielt, sich nur schwer in kalter verdünnter Natronlauge auflöste, erst beim Kochen darin löslich war, um beim Erkalten ein gelatinöses Natriumsalz zu bilden.

Um event. auf einem anderen Wege zu dem gewünschten Körper zu gelangen, wurde zunächst der Methylester der Benzalcampholsäure hergestellt, dieser bromiert, genau nach dem bei der Säure beschriebenen Verfahren, um dann diesen bromierten Ester weiterhin, wie oben auch die Säure, mit alkoholischem Kali zu behandeln.

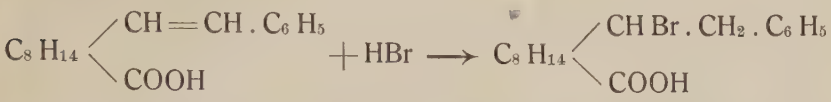
Bei der Bromierung des Esters zeigte sich jedoch, dass er merkwürdigerweise kein Brom addiert, und es konnte nur jeweils unversehrter Ester zurückgewonnen werden. Schmpt. 98°.

r. Brombenzalcampholsäure. $C_{17}H_{23}BrO_2$.

(Brombenzylcampholsäure).



Lässt man r. Benzylidencampholsäure mit kalt gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff während 48 Stunden in der Kälte stehen, so lagert sich Bromwasserstoff an.



Man löst am besten 2 gr Säure in 6 ccm Eisessig durch Schütteln auf, gibt dann 20 ccm gesättigten Eisessig-Bromwasserstoff dazu und lässt bei Zimmertemperatur unter öfterem Schütteln 48 Stunden hindurch stehen. Hernach giesst man in Eiswasser, den entstehenden Niederschlag saugt man ab, wäscht ihn mit Wasser gut aus und trocknet. Die Ausbeute beträgt 2,5 gr. Das Rohprodukt zeigte den Schmpt. 138°.

Das Monobromid der Benzalcampholsäure löst sich leicht in allen Solventien. Zum Umkristallisieren wurde Alkohol verwandt, dem nach völliger Lösung des Bromids noch so viel Wasser zugesetzt wurde, dass gerade eine schwache Trübung entstand. Die neue Verbindung kristallisiert daraus in schönen spiessigen Nadeln, die sternförmig gruppiert zusammengelagert sind. Schmpt. 139°.

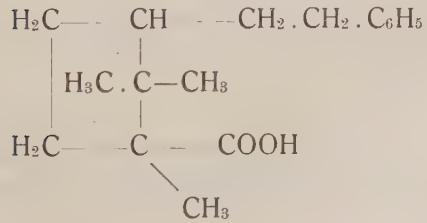
Die Analyse ergab folgende Werte für Brom:

1) 0,1792 gr Substanz gaben 0,1114 Ag Br.
2) 0,1256 gr „ „ 0,0693 Ag Br.

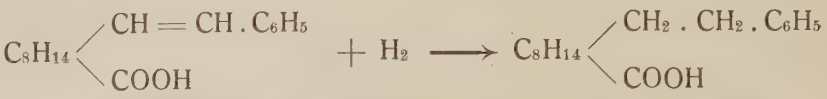
berechnet auf $C_8H_{23}BrO_2$ Mol. Gew. 339,10
23,56% Br. gefunden 1) 23,75% Br. 2) 23,48% Br.

r. Dihydrobenzalcampholsäure. $C_{17}H_{24}O_2$.

(Benzylcampholsäure).



Lässt man Wasserstoff auf Benzylidencampholsäure einwirken, so lagern sich zwei Atome an und es entsteht die Dihydrobenzalcampholsäure.



Die Hydrierung der Benzylidencampholsäure geht, unter geeigneten Bedingungen, direkt mit Wasserstoff sehr schön und quantitativ, so bei Gegenwart von Nickel[1]) als Catalysator vor sich. An Stelle von Nickel lässt sich auch colloïdal gelöstes Palladium als Katalysator mit Vorteil verwenden. Benützt man Nickel, so muss dieser Katalysator bei Luftabschluss und in Kohlensäure-Atmosphäre in die Lösung des zu hydrierenden Körpers gebracht werden.

Zur Hydrierung wurden nun 5 gr Benzylidencampholsäure in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu noch so viel Wasser gegeben, dass gerade die klare Lösung bestehen blieb (10 ccm). Das Ganze wurde in eine Gaswaschflasche gefüllt, an deren Gaszuleitungsrohr ein Reitmeyeraufsatz angeschmolzen war, um Uebers pritzen zu verhüten. Die offene Flasche wurde in einen genügend hohen Stutzen gestellt, so dass über der Oeffnung der Flasche noch genügend Raum vorhanden war, um darin dann in der Kohlensäure-Atmosphäre arbeiten zu können. In die Flasche und den Stutzen leitete man trockene Kohlensäure ein. Nachdem beide damit gefüllt waren, brach man im oberen, dem mit CO_2 gefüllten Raum, die Spitze eines das Nickelpulver enthaltenden Reagensglases ab und leerte seinen Inhalt zur Lösung der Säure in die Flasche. Dann verdrängte man mit Wasserstoff zunächst noch die Kohlensäure und leitete weiter gut gereinigten Wasserstoff unter lebhaftem Schütteln der inzwischen auf die Schüttelmaschine gespannten Absorptionsflasche ein, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde.

[1]) Ueber Nickel als Katalisator vide: Dissertationen der Herren Takagi und Ackermann, Basel. Universit. Labor. Org. Abt. 1917. Und: Rupe, in Festschrift zur 100-jähr. Feier des Bestehens der Naturforsch. Gesellschaft Basel (erscheint Sommer 1917).

Folgende Tabelle gibt über den Verlauf der Hydrierung mit colloïdalem Nickelpulver Aufschluss.

Zeit in Minuten . . .	5	8	18	24	27	60	120
Verbrauchter H_2 in ccm	75	114	166	266	356	414	459

Für 5 gr Benzylidencampholsäure in 50 ccm Alkohol gelöst mit 20 gr colloïd. Nickelpulver als Katalysator wurden verbraucht 459 ccm Wasserstoff. Berechnet wäre die Menge 450 ccm.

Den Wasserstoff leitet man am besten durch einen graduierten Cylinder, der während des ganzen Reaktionsverlaufes unter Wasserdruck gehalten wird (am einfachsten durch erhöht gestellte Flasche mit Wasserzufuhr und Ablauf) und in den entsprechend dem Verbrauch an Wasserstoff Wasser nachläuft.

Bei einer zweiten Hydrierung wurde versuchsweise Palladium als Katalysator genommen. Es konnte später mit Vorteil verwendet werden. 2 gr Säure waren in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 4 gr Wasser versetzt, dazu wurden gegeben 8 ccm 1 % iger colloïdalen Palladiumlösung, dargestellt nach *Skita* im Mai 1914, dialysiert wurde vermittelst Collodium-Schläuche. Nach 5 Minuten wurden 181 ccm, nach 8 Minuten 197 ccm Wasserstoff absorbiert. Die berechnete Menge sind 180 ccm H_2.

Für einen weiteren Versuch wurden 10 gr Benzylidencampholsäure verwendet, in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 20 ccm Wasser versetzt und noch 15 ccm 1 % iger colloïd. Palladiumlösung dazugegeben.

Der Reaktionsverlauf war folgender:

Zeit in Minuten	0	10	15	20	25
verbrauchter H_2 in ccm .	760	1045	1440	1670	1690
Stand d. Cylinders 760 ccm					konstant

Verbraucht wurden 930 ccm Wasserstoff, berechnet waren 900 ccm. Die Reaktion war also sehr glatt verlaufen, trotzdem der grösste Teil des Palladiums beim Zusammenbringen mit der alkoholischen Lösung ausgeflockt worden war.

Nachdem kein Wasserstoff mehr verschluckt wurde, liess man noch kurze Zeit in der Wasserstoffatmosphäre stehen, leerte dann in eine Porzellanschale aus, erwärmte auf dem Wasserbad, filtrierte von dem ausgeflockten und zusammenballenden Palladium ab, dampfte ein, wobei sich die Säure kristallinisch ausschied. Aus 10 gr Ausgangsmaterial wurden 9,6 gr hydrierte Säure gewonnen. Da diese noch durch Spuren beigemengten Palladiums dunkel gefärbt war, wurde sie aus Alkohol und Wasser umkristallisiert, wobei sie in Platten mit krustenartigen Ausstülpungen auskristallisierte. Schmpt. 119°.

Als die Säure in Soda gelöst und mit Kaliumpermanganat versetzt wurde, trat erst nach mehrstündigem Stehen Entfärbung ein, während die Benzylidencampholsäure Kaliumpermanganat unter den gleichen Bedingungen sofort entfärbt.

Um die Säure für die Analyse und zur Polarisation möglichst rein zu verwenden, unterwarf man sie doch der Reinigung mit Kaliumpermanganat. Es wurden zu diesem Zweck vier gr Säure in 550 ccm Wasser mit 25 ccm kaltgesättigter Sodalösung in einem 1,5 l fassenden Rundkolben heiss gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in einen mit Eis gekühlten Stutzen filtriert, etwas stehen gelassen und mit 5 Tropfen 4% iger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die rote Farbe blieb bestehen. Das überschüssige Kaliumpermanganat wurde durch Zugabe von Alkohol zerstört und das Ganze auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt. Von dem ausgeschiedenen Braunstein filtrierte man ab, wusch gut nach und dampfte ein. Der Rückstand wurde mit verd. Salzsäure gefällt. Da es nicht möglich war, die ausgeschiedene Säure auf der Nutsche abzusaugen und zu waschen, da sie als feiner Schlamm mit durch das Filter gezogen wurde, nahm man sie in Aether auf, wusch diesen noch einigemal mit Eiswasser nach, behandelte den Aetherauszug wie üblich und destillierte schliesslich den Aether ab. Der Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen, etwas Wasser zugesetzt, woraus die Säure in kleinen, feinen Kristallnadeln sich abschied. Die Ausbeute betrug 3,2 gr. Schmpt. 119°—119,5°. Ein Gemisch der hydrierten Säure mit der Benzylidencampholsäure (Schmpt. 124,5°) zeigte ein Fallen des Schmelzpunktes auf 110°, als Typ wurde die Benzylidencampholsäure dabei verwendet.

Die Säure, ob mit Nickel oder mit Palladium hydriert, gibt übereinstimmend die gleiche Substanz.

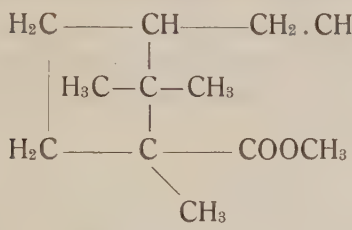
Die Analysen der Dihydrobenzalcampholsäure ergaben folgende Werte:

1) 0,1284 gr Substanz gaben 0,3690 CO_2 und 0,1050 gr H_2O
2) 0,1554 gr — — 0,4470 CO_2 und 0,1287 gr H_2O

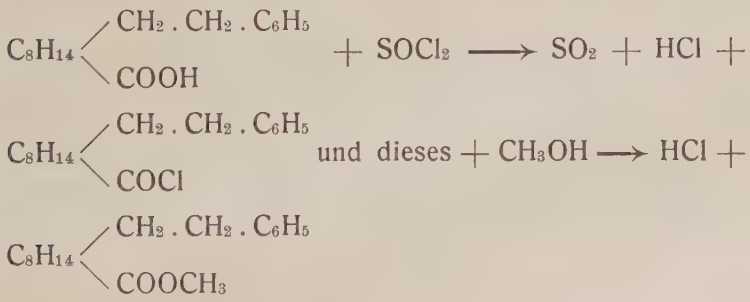
berechnet auf $C_{27}H_{24}O_2$ Mol. Gew. 260.19
geben 78,40 % C gefunden: 1) 78,38 % C 2) 78,43 % C.
9,29 % H — 1) 9,15 % H 2) 9,26 % H.

Das Resultat der optischen Untersuchung vergl. Tabelle am Schluss.

Dihydrobenzalcampholsäure-Methylester $C_{18}H_{26}O_2$.



Die Esterifikation der Dihydrobenzalcampholsäure geschah über ihr Säurechlorid, das mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellt wurde und dann durch Umsetzung mit Methylalkohol zum Ester führte. Nach dem Schema:



6 gr Dihydrobenzylidencampholsäure löste man durch allmähliches Zugeben in 15 ccm Thionylchlorid auf, wobei anfänglich keine Reaktion stattfand. Erst nach einigem Stehen waren aufsteigende Gasbläschen zu erkennen. Zur Vervollständigung der

Reaktion wurde noch 1/4 Stunde auf einem Wasserbad im Kölbchen mit Rückflusskühler und Chlorcalcium-Rohr erwärmt und dann einige Stunden hindurch sich selbst überlassen.

Das überschüssige Thionychlorid wurde hernach bei ca. 40° im Vacuum abgesaugt, das zurückbleibende Chlorid in 50 ccm getrockneten Methylalkohol unter Eiskühlung gegeben, wieder einige Zeit hindurch stehen gelassen und hierauf noch kurz am Rückflusskühler erwärmt. Den Alkohol verjagte man zur Hälfte auf dem Wasserbad und leerte dann in Eiswasser. Dabei scheidet sich der Ester milchig aus. Man nimmt in Aether auf, schüttelt gut aus, trocknet den Aetherauszug wie üblich über Magnesiumsulfat und dampft den Aether ab.

Der zurückgebliebene Ester wurde im Vacuum destilliert. Er geht als gelbliche Flüssigkeit bei 13 mm Druck und bei 196° bis 197° konstant über; in Eis gestellt erstarrt sie bald kristallinisch und setzt sich an den Gefässwandlungen zu rosettenartig gruppierten Nadelbüscheln an.

Die Ausbeute betrug 5,2 gr. Der Schmelzpunkt aus diesem Produkt war nicht genau festzustellen, deshalb wurden 2 gr des in Benzol, Toluol, Ligroïn, Aether sehr leicht löslichen Esters noch zweimal aus Alkohol unter Zugabe von etwas Wasser umkristallisiert. Die Kristalle sind lange, flache, weisse, spiegelnde Nadeln vom Schmpt. 44°.

Das Resultat der optischen Untersuchung vergl. in der Tabelle am Ende.

Die Analyse[1]) des Esters ergab folgende Werte: Angew. Substanz: a) 0,1452 gr gab 0,1227 gr H_2O b) 0,0996 gr gab 0,2874 gr CO_2. Berechnet auf $C_{18}H_{26}O_2$.

Mol. Gew. 274,21 = C % = 78,77 gefunden 78,68 %
H % = 9,55 „ 9,46 %.

[1]) Die Ausführung der Analyse verdanke ich Herrn cand. phil. W. Kussmaul.

Tabelle

über die Bestimmungen der Rotationsdispersion einiger neu dargestellter Körper, in 10 %iger Benzollösung für die 4 Wellen: C, D, E und F.

		C	D	E	F	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	$[\alpha]f-[\alpha]C$	$d\,\frac{20}{4}$
Phenyloxy-homocampholsäure Aethylester	α	28,59°	37,83°	46,64°	65,52°	2,291	408,88	0,9032
	$[\alpha]$	316,54°	418,85°	516,39°	725,42°			
Benzylidencampholsäure	α	0,9°	1,14°	1,31°	1,72°	1,911	9,07	0,9046
	$[\alpha]$	9,949°	12,602°	14,481°	19,014°			
Benzylidencampholsäure Methylester	α	28,64°	37,98°	46,87°	65,85°	2,299	411,80	0,9036
	$[\alpha]$	316,95°	420,31°	518,69°	728,75°			
Benzylidencampholsäure Aethylester	α	26,50°	35,10°	43,31°	60,98°	2,301	381,76	0,9032
	$[\alpha]$	293,41°	388,63°	479,52°	675,17°			
Dihydrobenzylidencampholsäure	α	3,94°	5,00°	5,85°	7,58°	1,924	40,32	0,9027
	$[\alpha]$	43,65°	55,39°	64,81°	83,97°			
Dihydrobenzylidencampholsäure Methylester	α	3,28°	4,15°	4,84°	6,33°	1,929	36,29	0,8404
	$[\alpha]$	39,03°	49,38°	57,69°	75,32°			

Zusammenstellung der Resultate.

r. Benzalcampher-Darstellung.
r. Brombenzylcampholsäure
    a) Darstellung aus Benzalcampher.
    b) — aus Benzylidencampholsäure.
Trennungsverfahren der aus Benzalcampher durch Bromierung entstandenen Säuren
r. Phenyloxyhomocampholsäure-Darstellung.
r. Phenyloxyhomocampholsäure-Aethylester.
r. Benzylidencampholsäure.
Oxydationsprodukte der Benzylidencampholsäure.
r. Benzylidencampholsäure-Methylester.
r. Benzylidencampholsäure-Aethylester.
Dibromid der r. Benzalcampholsäure.
r. Brombenzalcampholsäure.
r. Dihydrobenzalcampholsäure.
r. Dihydrobenzalcampholsäure-Methylester.
Optische Untersuchung der neu dargestellten Körper.

Vita.

Alfred Blechschmidt, geb. in Säckingen a. Rh., 27. Oktober 1873 als Sohn des Apothekers Carl Blechschmidt und dessen Gattin Magdalena geb. Wagner aus Karlsruhe, besuchte nach Absolvierung der Vorschule die Oberrealschule zu Stuttgart bis zur achten Klasse. Nach zurückgelegter dreijähriger Praktikantenzeit in der Apotheke zu Germersheim, bestand ich das erste pharmazeutische Vorexamen in Metz. Die darauf folgende dreijährige Conditionszeit legte ich in verschiedenen Geschäften Deutschlands zurück und bezog 1897 die technische Hochschule in Karlsruhe, um mich zum pharmazeutischen Staatsexamen vorzubereiten. Daselbst besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: *Engler, Dieckhoff, Klein, Lehmann, Scholl* und *Wöhler.* Nach 1899 bestandener Approbation als Apotheker war ich noch einige Zeit am botanischen Institut der technischen Hochschule in Karlsruhe als Assistent tätig, um dann wieder in die Praxis überzugehen. Ich bin verheiratet mit der Tochter des Herrn Obersteuerinspektors C. Dauth aus Mannheim.

Im März 1914 siedelte ich nach Basel über, um daselbst in Chemie weiter zu studieren. Meine Dissertation wurde im Winter-Semester 1915 nach zurückgelegtem Verbandsexamen begonnen. Während der Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: *Rupe, Fichter, A. Bernoulli, A. Hagenbach, Senn, Alb. Burckhardt* und *J. L. Burckhardt.*

Allen Herren danke ich bestens für die empfangenen Anweisungen und Förderungen, insbesondere möchte ich meinen hochverehrten Lehrer Herrn Professor *Rupe* für die Ratschläge und vielfachen Belehrungen, die mir während der Arbeiten der Dissertation zu teil geworden, meines bleibenden und verbindlichsten Dankes versichern.